

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en ingeniería de materiales

SINTERIZACIÓN BAJO CAMPO ELÉCTRICO DE CERÁMICAS AVANZADAS



Memoria y Anexos

Autor:	Sandra García González
Director:	Emilio Jiménez Piqué
Co-director:	Daniela Tovar Vargas
Convocatoria:	Septiembre 2019

Resumen

La zircona estabilizada con un 3% molar de itria (3Y-TZP) es una cerámica policristalina con estructura tetragonal. Es biocompatible y presenta propiedades mecánicas elevadas, entre las que destaca su elevada tenacidad de fractura, debida a la transformación de fase tetragonal a monoclinica inducida bajo tensión en la punta de una grieta. Sin embargo, esta transformación puede suceder espontáneamente en la superficie de la muestra en ambientes húmedos y cálidos, fenómeno que se conoce como degradación hidrotérmica. Es un gran problema puesto que produce una caída en las propiedades mecánicas. La zircona estabilizada con un 12% molar de ceria (12Ce-TZP) no presenta degradación, pero tiene propiedades mecánicas inferiores debido a su mayor tamaño de grano.

El objetivo de este trabajo de fin de grado es tratar de sinterizar 3Y-TZP y 3Y-TZP+12Ce-TZP mediante el paso de corriente, fenómeno conocido como sinterización bajo campo eléctrico, sinterización flash o “flash sintering” ya que el sinterizado se produce en segundos y no horas como en el método convencional. Esto es posible porque la zircona es un excepcional conductor iónico a elevada temperatura. El verdadero objetivo reside en comprobar cómo afecta este método de sinterizado a las propiedades mecánicas de la zircona, y especialmente a la degradación hidrotérmica. Se quiere observar si el flash puede aumentar la resistencia a la degradación en las cerámicas Y-TZP y/o las propiedades mecánicas en las Ce-TZP.

Para realizar el flash sintering se dispone de un horno tubular. En su interior se coloca la muestra conectada a los electrodos procedentes de la fuente de alimentación. Cuando el horno llega a la temperatura deseada, se aplica un voltaje constante, de forma que la intensidad aumenta hasta llegar a un valor límite prefijado, que se mantendrá constante. En este momento se inicia la sinterización, que durará unos segundos. Finalmente, se han caracterizado los principales parámetros mecánicos de las muestras y se han realizado ensayos de degradación hidrotérmica, donde posteriormente, se ha determinado la presencia de fase monoclinica mediante espectroscopía Raman y se ha observado la capa degradada mediante el microscopio electrónico.

Los resultados nos indican que las muestras de 3Y-TZP sinterizadas mediante corriente, pese a tener una densidad inferior a la teórica, tienen prácticamente las mismas propiedades mecánicas que las sinterizadas mediante el método convencional. Además, en las muestras de flash sintering aumenta la resistencia a la degradación. Las muestras de 3Y-TZP+12Ce-TZP no se han logrado sinterizar.

Resum

La zircona estabilitzada amb un 3% molar d'itria (3Y-TZP) és una ceràmica policristal·lina d'estructura tetragonal. És biocompatible i presenta propietats mecàniques elevades, entre les quals destaca la seva elevada tenacitat de fractura, deguda a la transformació de fase tetragonal a monoclínic induïda sota tensió a la punta d'una esquerra. No obstant, aquesta transformació pot succeir de forma espontània a la superfície de la mostra en ambients càlids i humits, fenomen que es coneix com degradació hidrotèrmica. És un greu problema, ja que produeix una caiguda en les propietats mecàniques. La zircona estabilitzada amb un 12% molar de ceria (12Ce-TZP) no presenta degradació, però té propietats mecàniques inferiors degut al augment en la mida de gra.

L'objectiu d'aquest treball de fi de grau és sinteritzar 3Y-TZP i 3Y-TZP+12Ce-TZP mitjançant el pas de corrent, fenomen conegut com "flash sintering" ja que la sinterització es produeix en segons i no hores com en el mètode convencional. Això és possible perquè la zircona és una excepcional conductora iònica a elevada temperatura. L'objectiu principal recau en comprovar com afecta aquest mètode de sinteritzat a les propietats mecàniques de la zircona, i especialment a la degradació hidrotèrmica. Es vol observar si el flash pot augmentar la resistència a la degradació hidrotèrmica en les ceràmiques Y-TZP i/o les propietats mecàniques en les Ce-TZP.

Per realitzar el flash sintering es disposa d'un forn tubular. Al seu interior es col·loca la mostra connectada als electrodos procedents de la font d'alimentació. Quan el forn arriba a la temperatura desitjada, s'aplica un voltatge constant, de forma que la intensitat augmenta fins arribar a un valor límit prefixat, que romandrà constant. En aquest moment s'inicia la sinterització, que durarà uns segons. Finalment, s'han caracteritzat els principals paràmetres mecànics de les mostres i s'han realitzat assajos de degradació hidrotèrmica, on posteriorment, s'ha determinat la presència de fase monoclínic mitjançant espectroscòpia Raman i s'ha observat la capa de degradació mitjançant el microscopi electrònic.

Els resultats indiquen que les mostres de 3Y-TZP sinteritzades mitjançant corrent, tot i tenir una densitat inferior a la teòrica, tenen pràcticament les mateixes propietats mecàniques que les sinteritzades mitjançant el mètode convencional. A més a més, a les mostres de flash sintering augmenta la resistència a la degradació hidrotèrmica. Les mostres de 3Y-TZP+12Ce-TZP no s'han aconseguit sinteritzar.

Abstract

Zirconia stabilised with 3 mol% yttria (3Y-TZP) is a polycrystalline ceramic with tetragonal structure. It's biocompatible and has high mechanical properties, among them its high fracture toughness should be highlighted, which is due to the stress-induced tetragonal to monoclinic phase transformation near a crack tip. However, this transformation can be spontaneous on the surface of the sample in hot and humid environment, phenomenon known as low-temperature degradation. It's an issue because it decreases the mechanical properties. Zirconia stabilised with 12 mol% Ceria does not show degradation, but it has lower mechanical properties due to the larger grain size.

The objective of this bachelor's project is sinter 3Y-TZP and 3Y-TZP+12Ce-TZP with the pass of electric current, phenomenon known as "flash sintering" because the sintering process last seconds instead of hours as in the conventional method. This is possible because zirconia is an excellent ionic conductor at high temperatures. The real objective is to verify how this sintering method affects the mechanical properties of zirconia, especially hydrothermal degradation. It's wanted to see if the flash can increase the resistance to degradation in Y-TZP ceramics and / or the mechanical properties in Ce-TZP.

The flash sintering it is performed in a tubular furnace, the sample is placed inside connected to the electrodes that come from the power supply. When the furnace reaches the temperature wanted, a constant voltage is applied, in that moment the intensity increases until reaching a predetermined limit value, which will remain constant. Sintering begins at this time and will last a few seconds. Finally, the main mechanical parameters of the samples have been characterized and hydrothermal degradation tests have been carried out, where subsequently, the presence of the monoclinic phase has been determined by Raman spectroscopy and the degraded layer has been observed by the electron microscope.

The results show that the 3Y-TZP samples sintered by current, despite having a lower density than the theoretical one, have practically the same mechanical properties as those sintered by the conventional method. In addition, in the flash sintering samples the resistance to degradation increases. The samples of 3Y-TZP + 12Ce-TZP have not been able to sinter.



Agradecimientos

Primeramente, me gustaría darle las gracias a mi tutor Emilio Jiménez, por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar este proyecto en el centro de integridad estructural, fiabilidad y micromecánica de los materiales (CIEFMA). Además de agradecerle su paciencia, su buen humor y su pasión por enseñar y ver como aprendemos.

Quiero darle las gracias a la estudiante de doctorado Daniela Tovar, por formarme y por la gran ayuda que he recibido por su parte, incluso estando fuera realizando su estancia del doctorado. Además, quiero destacar que siempre ha tenido palabras optimistas y motivadoras hacia mí.

También le estoy muy agradecida a mis compañeros de clase y de laboratorio, por ayudarme, aconsejarme y hacer que este proyecto sea mucho más que un trabajo.

Finalmente, quiero agradecerle a mi familia su apoyo y soporte no durante la realización de este proyecto, sino durante toda mi vida.



Glosario

3Y-TZP: zircona policristalina tetragonal estabilizada con un 3% molar de Ittria.

12Ce-TZP: zircona policristalina tetragonal estabilizada con un 12% molar de Ceria.

CIP: cold isostatic pressing.

T.T: tratamiento térmico.

K_{IC}: tenacidad de fractura.

LTD: degradación a baja temperatura.

t: fase tetragonal.

m: fase monoclinica.

c: fase cúbica.

3Y-TZP-F: sinterizado flash.

3Y-TZP-C: sinterizada convencionalmente.

95% 3Y-TZP+5% 12Ce-TZP-F: sinterizado flash.

95% 3Y-TZP+5% 12Ce-TZP-C: sinterizada convencionalmente.

FSZ: zircona totalmente estabilizada.

TZP: Zircona tetragonal policristalina.

PSZ: Zircona parcialmente estabilizada.



Índice

RESUMEN	I
RESUM	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	V
GLOSARIO	VII
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Motivación	13
1.2. Objetivos del trabajo.....	13
1.3. Estado del arte	13
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1. Circona.....	16
2.1.1. Transformaciones alotrópicas	16
2.1.2. Clasificación de las cerámicas en base circona	17
2.2. Estabilización de la fase tetragonal	17
2.3. Tenacidad	18
2.4. Degradación hidrotérmica	19
2.4.1. Proceso de degradación hidrotérmica	19
2.4.2. Factores que afectan a la degradación hidrotérmica	21
2.5. Circona estabilizada con Itria o Ceria.....	22
2.6. Sinterizado convencional	24
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
3.1. Material	27
3.2. Procesado de los polvos.....	27
3.2.1. Mezclado	28
3.2.2. Eliminación del disolvente.....	29
3.2.3. Secado final.....	30
3.2.4. Tamizado	30
3.3. Preparación de las muestras: pre sinterizado	32
3.3.1. Prensado uniaxial	32
3.3.2. Prensado isostático	33

3.3.3.	Pre sinterizado	33
3.3.4.	Modelado	34
3.4.	Sinterizado	35
3.4.1.	Montaje	35
3.4.2.	Flash sintering	36
3.5.	Preparación de las muestras para su caracterización	37
3.5.1.	Cortar y embutir en baquelita	37
3.5.2.	Desbaste y pulido	39
3.5.3.	Revelar microestructura	39
3.5.4.	Pulverización catódica	40
3.6.	Ensayos realizados	41
3.6.1.	Degradación hidrotérmica	41
3.7.	Caracterización	42
3.7.1.	Densidad	42
3.7.2.	Microdureza	43
3.7.3.	Tenacidad de fractura	44
3.7.4.	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM)	46
3.7.5.	Haz de iones focalizados o FIB (focused ion beam)	50
3.7.6.	Difracción de rayos X	51
3.7.7.	Espectroscopia Raman	53
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1.	Densidad	57
4.2.	Dureza y tenacidad de fractura	59
4.3.	Microestructura y tamaño de grano	60
4.4.	Porosidad interna	62
4.5.	Análisis de la degradación hidrotérmica	64
4.5.1.	Determinación y cuantificación de fase monoclinica	64
4.5.2.	Capa degradada	66
5.	ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	68
6.	CONCLUSIONES	69
7.	TRABAJO FUTURO	70
8.	PRESUPUESTO Y/O ANÁLISIS ECONÓMICO	71
8.1.	Coste de material y reactivos	71
8.2.	Coste de la maquinaria utilizada	72

8.3. Coste del personal involucrado	73
8.4. Coste total	74
9. BIBLIOGRAFÍA.....	75
10. ANEXO	77
10.1. Anexo A: fichas técnicas.....	77
10.1.1. Anexo A.1: 3Y-TZP de TOSOH.....	77
10.1.2. Anexo A.2: 12Ce-TZP de DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD	78

1. Introducción

1.1. Motivación

La motivación para realizar este trabajo reside principalmente en la novedad del mismo. Pese a que es un trabajo sobre circona, material altamente utilizado y estudiado, el proceso de sinterizado en el que se basa se desarrolló por primera vez en 2010, por lo que es un tema poco estudiado donde aún quedan muchas incógnitas.

Así, mi motivación reside en la oportunidad de aprender sobre algo novedoso y en tratar por primera vez este tema en CIEFMA, pudiendo llegar a abrir una nueva línea de investigación en este campo.

1.2. Objetivos del trabajo

En este proyecto se destacan dos grandes objetivos:

El principal objetivo de este trabajo de fin de carrera es sinterizar 3Y-TZP mediante el paso de corriente, y ver cómo esta técnica de procesado afecta a las propiedades mecánicas de la circona, prestando especial interés en observar si afecta a la degradación hidrotérmica. En el caso de conseguir obtener piezas “full density” mediante este método, el siguiente objetivo es caracterizar circona sinterizada mediante corriente y mediante el método convencional, a fin de poder comparar sus propiedades y decidir qué método es mejor.

El segundo gran objetivo trata de ir un paso más allá respecto del primero. Consiste en la preparación de muestras de 3Y-TZP + 12Ce-TZP y realizar los mismos pasos: sinterizar mediante corriente y caracterizar para comparar propiedades.

1.3. Estado del arte

Como ya se ha mencionado anteriormente, este trabajo trata sobre un método de sinterizado relativamente nuevo del que se han realizado una serie de estudios. Para llevar a cabo este proyecto me he basado en dichos estudios, así, a continuación, se describirán brevemente los artículos que han sido la base para la realización de este proyecto.

Flash sintering of nanograin zirconia in <5s at 850°C.

Cologna y col. (1) demostraron que se puede sinterizar 3Y-TZP mediante la aplicación de un campo eléctrico lo suficientemente alto, en apenas 5 segundos y a una temperatura inusualmente baja, 850°C. Además, se estudió el sinterizado de la circona según el valor del campo eléctrico aplicado y de la temperatura a la cual ocurre la contracción de las muestras. Estableciendo como sinterizado “flash” o ultra rápido aquel que sucede cuando se aplica un campo mayor a 40 V/cm y hasta 120 V/cm. También descubrieron que si se aplica el campo eléctrico desde que se empiezan a calentar las muestras, estas no se sinterizan. Solo se sinterizan cuando el campo eléctrico se aplica a una temperatura lo suficientemente elevada.

De este artículo he podido extraer una gran cantidad de información: rampas de calentamiento, valores de temperatura y de campo eléctrico para sinterizar, que el campo eléctrico debe aplicarse dada la temperatura y no desde el inicio, que la muestra antes del flash debe tener una densidad del 50% aproximadamente, etc.

Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating.

El artículo de Todd y col. (2) se centra en las características y propiedades eléctricas de la circona para tratar de explicar si solo mediante el efecto Joule se puede llegar a alcanzar una temperatura tan alta como para sinterizarla en segundos. Se descubrió que la resistividad de la circona tiene la misma dependencia de la temperatura antes y después del “flash”. Modelaron la respuesta térmica y eléctrica de la circona frente a un campo eléctrico, llegando a la conclusión de que el flash ocurre como una consecuencia por la rápida reducción de la resistividad con el aumento de la temperatura, que conduce al calentamiento descontrolado de Joule a voltaje constante.

De este artículo, he podido extraer información acerca de la preparación de muestras, rampa de calentamiento, parámetros para realizar el flash y de la fuente de alimentación para poder llevarlo a cabo.

Mechanical strength and defect distributions in flash sintered 3YSZ.

Posteriormente, da Silva y col. (3) Utilizaron la estadística de Weibull para analizar los datos de pruebas mecánicas en muestras de 3Y-TZP sinterizadas convencionalmente y mediante flash. Los resultados finalmente mostraron que el sinterizado flash no altera significativamente la distribución de defectos en el material.

También generaron poros en las muestras en verde para posteriormente sinterizarlas con corriente, se observó que, puesto que los poros o defectos no varían la conductividad de la pieza en verde, la sinterización instantánea ocurre bajo las mismas condiciones.

Particle size effects in flash sintering

En este caso, John S.C. Francis y col. (4) investigaron como afecta el tamaño de partícula al sinterizado mediante corriente. Sinterizaron cuatro muestras de 3Y-TZP con polvo de 1, 2, 5 y 10 μm , aplicando un campo eléctrico de 100 V/cm a todas ellas. Encontrando que a medida que el tamaño de partícula aumenta, se necesita más temperatura para sinterizarla. El aumento de la temperatura para sinterizar las muestras se explica debido a que un menor tamaño de partícula produce mayor contacto, es decir, más conductividad. Solo se pudo llegar a sinterizar hasta un 96% la muestra del polvo de 1 μm , el resto llegaron a un 82-84%.

Todas las muestras disiparon la misma potencia, por lo que todas llegaron a la misma temperatura por efecto Joule.

Finalmente, midieron con un pirómetro la temperatura de cada una de las muestras, llegando a la conclusión que los 1.200 °C a los que llegaron son insuficientes para sinterizarlas en segundos, ya que debería ser una temperatura en torno a los 1.900°C. Por lo que, el efecto Joule no puede explicar por sí mismo por qué ocurre el flash sintering.

Como se puede observar, hay dos artículos en los que se trata explicar o encontrar por qué sucede el sinterizado ultra rápido. En uno de ellos se afirma que el efecto Joule es suficiente para explicarlo, mientras que en el otro se dice que el efecto Joule es insuficiente. Así, el “flash sintering” hoy en día sigue siendo un misterio para la comunidad científica.

2. Marco teórico

2.1. Circona

La circona u óxido de zirconio (ZrO_2) es una cerámica policristalina de especial interés tecnológico debido a su combinación de propiedades, entre las que destacan dureza, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, conductividad iónica, resistencia mecánica, alta temperatura de fusión, elevada tenacidad de fractura y biocompatibilidad.

Gracias a estas propiedades se utiliza en diversos campos, como por ejemplo en implantes, células de combustible, sensores de oxígeno, barreras térmicas, etc.

2.1.1. Transformaciones alotrópicas

La circona presenta transformaciones alotrópicas con tres fases distintas:

- Fase monoclinica (m).
- Fase tetragonal (t).
- Fase cúbica (c).

A temperatura ambiente la fase estable es la monoclinica, que cambia a tetragonal a medida que aumenta la temperatura ($1.170 - 2.370^\circ\text{C}$). La fase cúbica se encuentra en las temperaturas más elevadas y hasta su punto de fusión ($2.370 - 2.680^\circ\text{C}$). En la *figura 1* se muestra una representación de las tres estructuras.

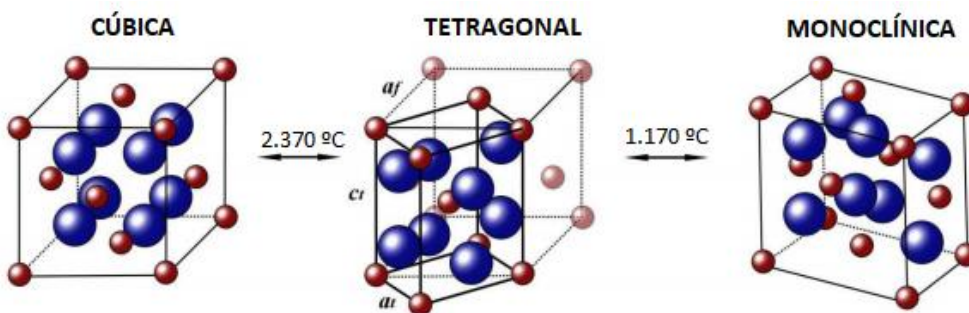


Figura 1: Estructuras cristalinas de circona pura. Las esferas rojas representan átomos de Zr y las azules de O.(5)

2.1.2. Clasificación de las cerámicas en base circona

Los materiales cerámicos de circona son referidos como ZTC por sus siglas en inglés (ZrO₂ Toughened Ceramics). De esta familia, los sistemas más estudiados se clasifican en tres categorías:

- **FSZ (Fully Stabilized Zirconia)**: solamente contiene fase cúbica estabilizada, debido a la alta concentración de dopantes.
- **TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals)**: es un material compuesto por fase tetragonal casi al 100%. Generalmente se estabiliza con Itria o Ceria, por lo que se designa con los prefijos “Y” y “Ce” respectivamente y un número que representa la concentración de dicho óxido en porcentaje molar. Por ejemplo, 3Y-TZP representa una circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de Y₂O₃.
- **PSZ (Partially Stabilized Zirconia)**: está formada por granos relativamente grandes de fase cúbica con precipitados nanométricos de fase tetragonal o monoclinica en su interior. Se obtiene mediante la adición de altas concentraciones de óxidos estabilizantes, generalmente magnesia o calcia, y con una sinterización a alta temperatura (≈1600°C).

2.2. Estabilización de la fase tetragonal

La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO, MgO e Y₂O₃. El papel de estos óxidos es la creación de vacantes dentro de la estructura cristalina, las cuales mantienen el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr⁴⁺ son sustituidos por los cationes de estos óxidos, cuya valencia es diferente a la del Zr. La razón de la estabilización de la fase tetragonal reside en que en la circona monoclinica el número de coordinación de los iones Zr⁴⁺ es 7, mientras que en la circona tetragonal y cúbica el número es 8.

La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacantes de oxígeno aumenta, por lo que, para acomodar estas vacantes térmicamente generadas, la estructura cambia a una con número de coordinación 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacantes, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor. En este caso, la concentración de vacantes de oxígeno se produce por las altas temperaturas (cambio en la presión de oxígeno). Sin embargo, éstas también pueden generarse a bajas temperaturas por otros medios, por ejemplo, vacío o adición de dopantes. En la *figura 2* se observa la generación de vacantes en la estructura al añadir Itria como dopante.

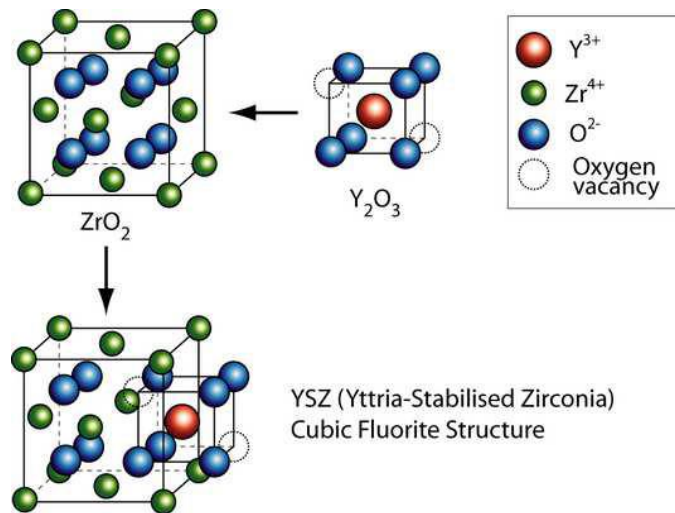


Figura 2: Formación de vacantes de oxígeno al añadir Y_2O_3 .(5)

2.3. Tenacidad

El factor de intensidad de tensiones en la punta de una grieta, es descrito como la suma del factor de intensidad de tensiones inducido por cargas externas, más el factor que incluye todos los mecanismos de aumento de tenacidad con los que cuente el material, en este caso transformación de fase.

El aumento de tenacidad ocurre cuando las tensiones de tracción en la proximidad de la punta de una grieta activan la transformación tetragonal-monoclínica, lo cual genera un campo de tensiones de compresión asociado al aumento de volumen del material transformado (ver *figura 3*). Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material.

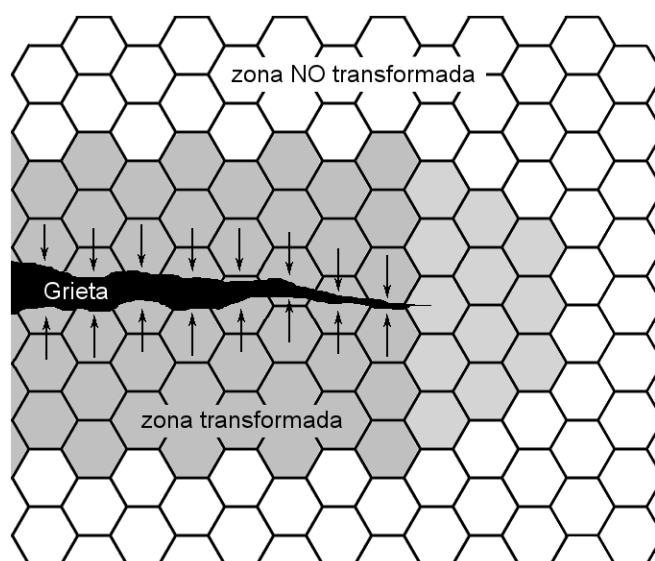


Figura 3: Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase.(8)

2.4. Degradación hidrotérmica

Como se ha mencionado anteriormente, el mecanismo por el cual la circonita posee una elevada tenacidad de fractura se debe a la transformación de fase de tetragonal a monoclinica alrededor de la punta de una grieta. Sin embargo, esta transformación también se ha convertido en uno de sus mayores problemas, ya que la fase tetragonal puede transformar espontáneamente a monoclinica en la superficie de la muestra. Esta transformación se activa térmicamente en medios acuosos.

Este fenómeno se conoce como degradación hidrotérmica o degradación a baja temperatura (LTD: low thermal degradation). Se utiliza el término degradación porque se produce agrietamiento intergranular en la zona afectada, con una disminución drástica de propiedades mecánicas a largo plazo.

2.4.1. Proceso de degradación hidrotérmica

Existe una diversidad de teorías para explicar la degradación de la circonita en presencia de agua. La explicación actual más aceptada es que la transformación ocurre debido a la reducción de las vacantes asociada con la penetración de los radicales (OH^\cdot) del agua en la estructura de la circonita, donde el oxígeno de los OH^\cdot se coloca en las vacantes y el hidrógeno se ubica en un sitio intersticial adyacente, produciendo una contracción reticular que lleva a la formación de tensiones en la red circundante. Además, la sobrepoblación de oxígeno desestabiliza la estructura tetragonal.

Debido a las vacantes de oxígeno introducidas por un catión trivalente como Y^{3+} , la difusión de radicales de agua es más fácil que en circonita con dopantes tetravalentes como la Ce^{4+} . Lo que explica por qué la circonita estabilizada con Ceria tiene una mayor resistencia a la degradación hidrotérmica que la estabilizada con Itria (ver *figura 4*).

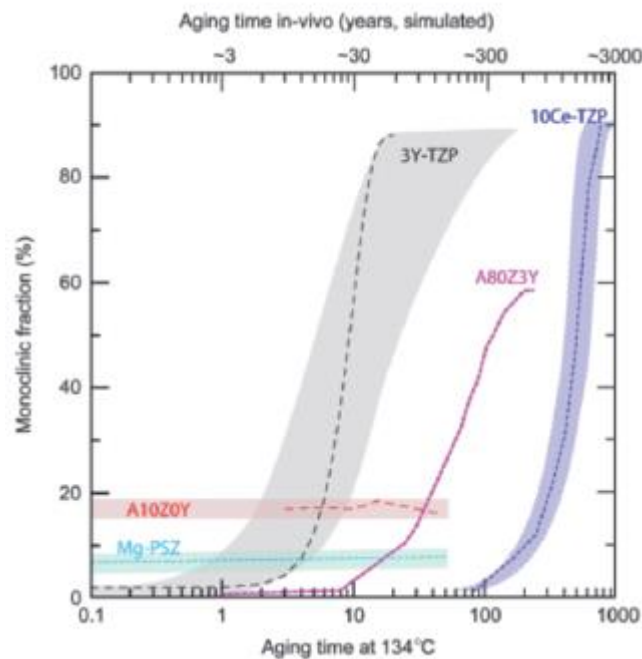


Figura 4: cinética de degradación de la zircona con diferentes dopantes.(5)

La transformación $t \rightarrow m$ ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Cuando el agua entra en contacto con la superficie del material, reacciona con él y se desestabiliza la fase tetragonal, produciendo la nucleación de fase monoclinica. Esto conduce a una reacción en cadena de vecino a vecino: la transformación de un grano conduce a un aumento volumétrico del 4% tensando los granos vecinos. Así, los granos contiguos se desprenden (ver *Figura 5.a*) y se generan microfisuras en los bordes de grano. A su vez, estas microfisuras permiten la penetración de más agua y la formación de más núcleos de fase monoclinica (ver *Figura 5.b*).

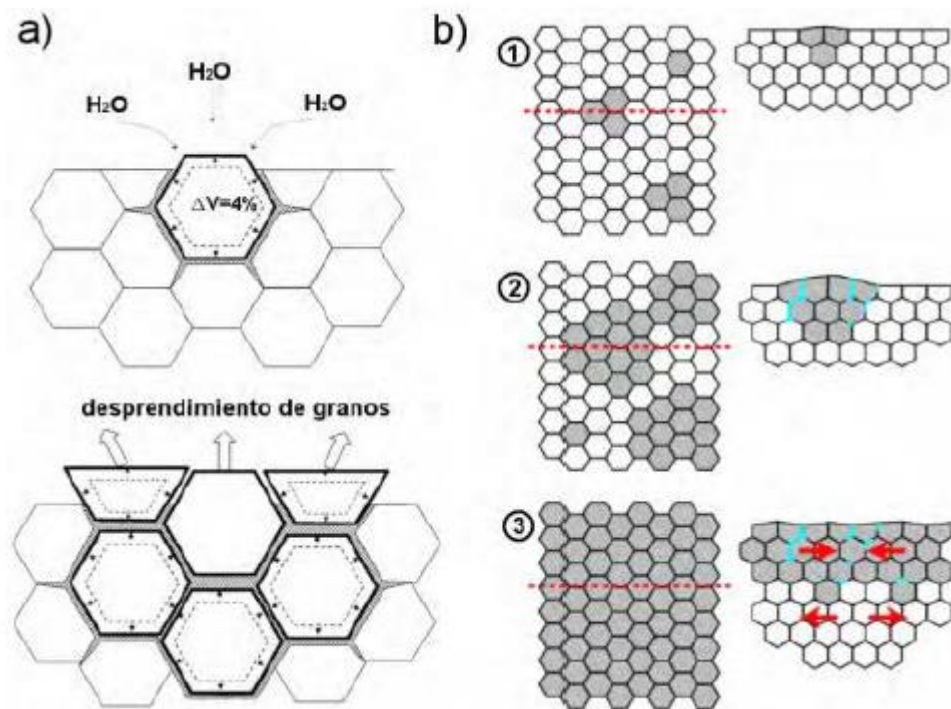


Figura 5: nucleación y crecimiento de la fase monoclinica en la superficie (a) y hacia el interior (b).(6)

2.4.2. Factores que afectan a la degradación hidrotérmica

Las principales variables que afectan a la cinética de degradación son las que influyen en la estabilidad de la fase tetragonal. A continuación, se describen las más influyentes:

- **Tamaño y forma de grano:** Uno de los principales factores que gobiernan la transformación es el tamaño crítico del grano tetragonal (que dependerá a su vez del contenido de estabilizante) el cual, una vez ha sido superado, producirá la transformación t-m espontáneamente.
- **Contenido y distribución de estabilizante:** La concentración de óxido estabilizante influye en la velocidad de degradación, debido a su directa relación con el número de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina. De modo que, durante la degradación será necesaria la interacción con un número mayor de iones oxígeno o hidroxilo del agua para lograr la desestabilización de un determinado grano. Por otro lado, la distribución de estabilizante en el polvo precursor también influye en la degradación, puesto que una distribución heterogénea puede llevar a la formación de zonas pobres en estabilizante que actuarán como puntos de nucleación (menor concentración de vacantes).

- **Porosidad:** La porosidad es un factor importante, puesto que un material con poros superficiales ofrece a las moléculas de agua una vía de fácil acceso al interior del material, resultando en la degradación tanto de la superficie como del interior si existe porosidad interconectada. Lo que llevará al material a una rápida descohesión de sus granos y por lo tanto a una disminución de sus propiedades mecánicas.
- **Tensiones residuales:** el estado de tensiones de un grano es el factor dominante que determina su estabilidad. De modo que, tensiones residuales de cizalla y tracción desestabilizan la fase tetragonal mientras que las tensiones de compresión la estabilizan.

2.5. Circona estabilizada con Itria o Ceria

El estabilizante más utilizado es la Itria, se suelen utilizar fracciones molares entre el 1,75 y 3,5%, siendo el 3% el más utilizado. La circona 3Y-TZP está formada por un grano muy fino con excelentes propiedades mecánicas, como alta resistencia mecánica y buena tenacidad de fractura, pero tiene muy poca resistencia a la degradación a baja temperatura (LTD).

La Ceria también estabiliza la fase tetragonal de la circona, para ello se necesitan cantidades en torno al 10% molar. La ventaja de estabilizar con Ceria es el aumento considerable de la resistencia a la degradación hidrotérmica, en fracciones superiores al 10% prácticamente no se produce envejecimiento. La tenacidad de fractura de la circona dopada con ceria es mayor que la dopada con itria, por el contrario, debido a que tiene un tamaño de grano mayor (ver *figura 6*), sus propiedades mecánicas son inferiores.

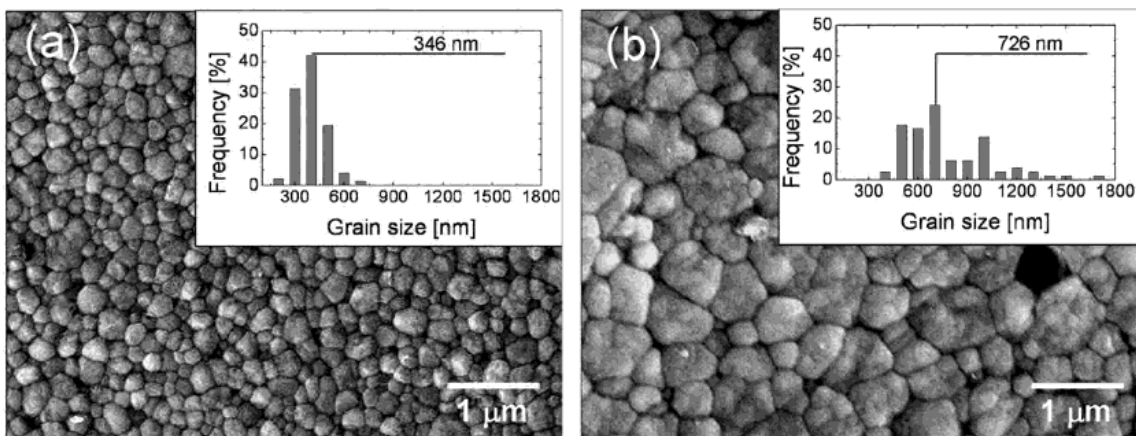


Figura 6: imágenes tomadas con SEM de 3Y-TZP (a) y 12Ce-TZP (b). Ambos materiales sinterizados a 1400°C durante 2h.

Las principales diferencias mencionadas anteriormente en cuanto a propiedades de la circona estabilizada con ceria o itria se observan en la *Figura 7*.

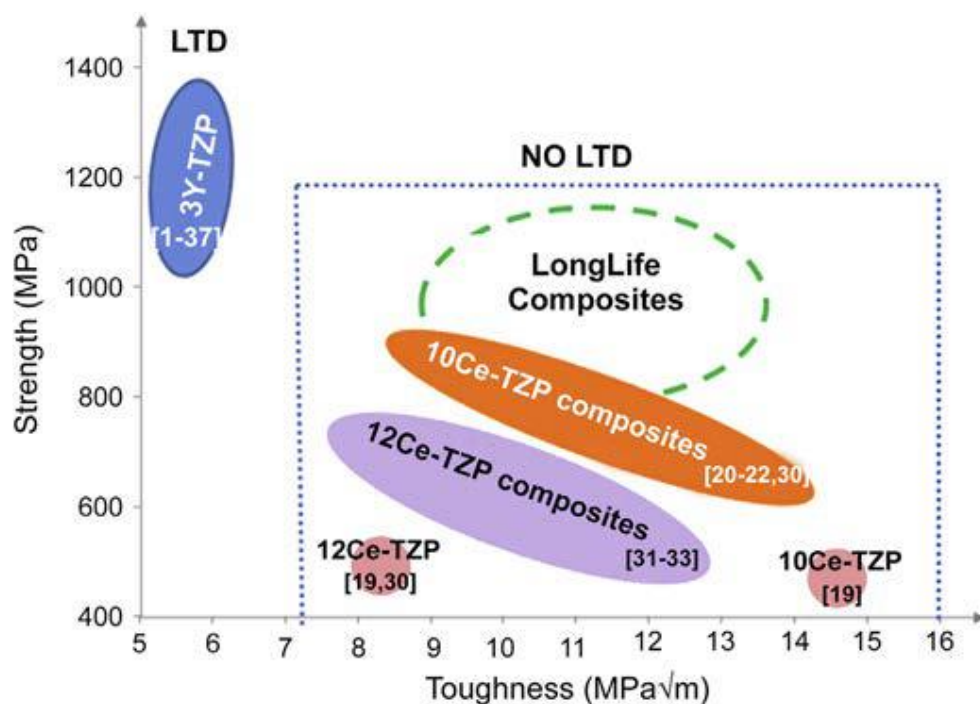


Figura 7: relación entre la resistencia a flexión y tenacidad de fractura en algunas cerámicas en base circonio.(7)

De forma que, si se pudiera conseguir un tamaño de grano inferior en las cerámicas Ce-TZP para aumentar propiedades mecánicas, o por el contrario, aumentar la resistencia a la degradación hidrotérmica de las cerámicas Y-TZP, se conseguiría obtener en ambos casos una cerámica técnica con altas propiedades mecánicas, tenacidad de fractura y resistencia al envejecimiento. De eso trata precisamente este trabajo, de comprobar si el sinterizado mediante corriente consigue ambas, una, o ninguna de estas opciones.

Cabe mencionar otra diferencia importante entre Y-TZP y Ce-TZP. Así como la circonia dopada con Itria es un conductor iónico excepcional (a elevada temperatura). La dopada con ceria no lo es tanto, puesto que genera menos vacantes de oxígeno. Lo que conlleva que sinterizar Ce-TZP con corriente sea muy difícil.

Finalmente, en la *tabla 1* se muestra una comparación de las principales propiedades mecánicas entre 3Y-TZP y 12Ce-TZP.

Tabla 1: Propiedades mecánicas 3Y-TZP y 12Ce-TZP.

	3Y-TZP	12Ce-TZP
Densidad teórica (g/cm ³)	6,05	6,25
Módulo elástico (GPa)	210	192
Tamaño de grano (μm)	0,3	0,6
Dureza Vickers (GPa)	12-13	10-11
Resistencia flexión (MPa)	1.000	700
Tenacidad de fractura (MPa·m ^{1/2})	5,4	7,8

2.6. Sinterizado convencional

Aunque en este trabajo la principal característica en la obtención de la circona es la diferencia en su sinterizado, es importante conocer cuál es el método convencional, ya que es el que se utiliza actualmente.

Una vez obtenida la pieza en verde mediante la compactación de los polvos cerámicos, esta se sinteriza en un horno, siguiendo el tratamiento térmico que se muestra en la *Figura 8*. Consta de una etapa de calentamiento hasta llegar a los 700°C, donde se mantiene una hora para eliminar posibles impurezas, aditivos o ligante. Posteriormente, se sigue calentando hasta 1.450°C y se mantiene durante dos horas, en este período ocurre la sinterización. Finalmente, se enfría hasta temperatura ambiente de una forma lenta.

Como se puede observar este tratamiento es muy largo, considerando que se parte de una temperatura ambiente de 25°C y que al final del tratamiento se llega a la misma, el período total de sinterizado dura casi 27 horas. Así, aunque con este método se llegue a densidades del 99,99% es evidente la cantidad de energía y tiempo necesarios para ello.

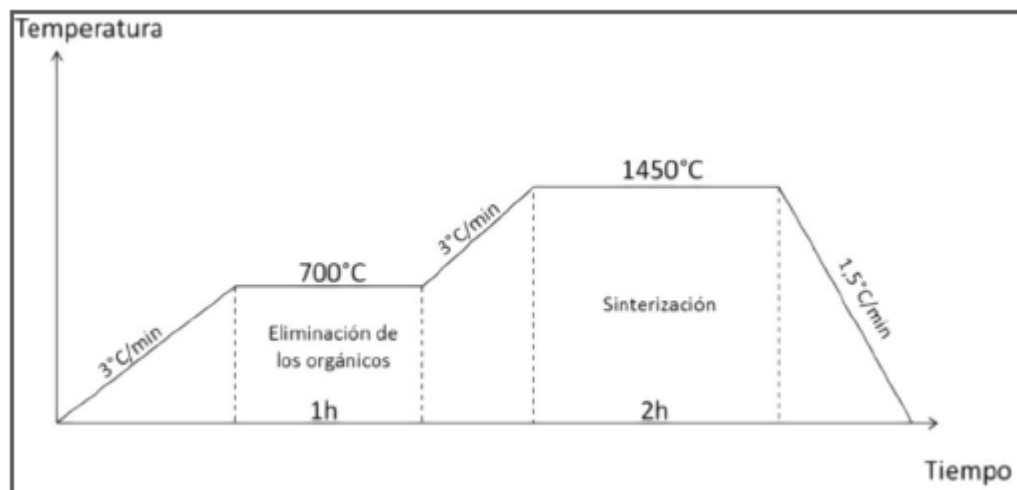


Figura 8: tratamiento térmico de sinterizado de la circona.

3. Procedimiento experimental

3.1. Material

En este trabajo se han utilizado dos tipos de polvo cerámico para la realización de las muestras: polvo de zircona estabilizada con itria: TZ-3YSB-E de TOSOH, y de zircona estabilizada con ceria: CEZ-12-1 de DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.

De la leyenda de los polvos de TOSOH podemos extraer la siguiente información:

- TZ: zircona tetragonal.
- 3Y: contienen un 3% molar de itria (Y_2O_3).
- S: grado en el que las partículas de polvo tienen una menor superficie para aumentar su fluidez y mejorar la moldeabilidad.
- B: indica que los polvos contienen un 3% de ligante.
- E: grado de fácil sinterización.

En este trabajo se han realizado 2 tipos diferentes de muestras con las siguientes composiciones en peso:

1. 100% 3Y-TZP.
2. 95% 3Y-TZP + 5%12Ce-TZP.

3.2. Procesado de los polvos

Para obtener el polvo con la composición deseada deben realizarse los siguientes pasos:

1. Mezclado.
2. Eliminación del disolvente.
3. Secado final.
4. Tamizado.

Cabe destacar que en el caso de las muestras de un 100% de 3Y-TZP este apartado no es necesario, puesto que el polvo directamente ya contiene la composición deseada.

3.2.1. Mezclado

En este trabajo, el polvo se ha procesado en lotes de 50 gramos y con las composiciones mencionadas anteriormente, siendo necesario en cada caso una cantidad específica de 3Y-TZP y 12Ce-TZP, tal y como se observa en la *tabla 2*.

Tabla 2: 3Y-TZP y 12Ce-TZP necesarias en cada lote de 50g según la composición.

Composición	3Y-TZP(g)	12Ce-TZP(g)
95% 3Y-TZP + 5% 12Ce-TZP	47,5	2,5

El resultado de esta etapa debe ser una disolución de 3Y-TZP y 12Ce-TZP en etanol, que en etapas posteriores se evaporará dando como resultado el polvo con la concentración deseada.

En primer lugar, se ha pesado e introducido en un bote de 150mL la cantidad necesaria de 3Y-TZP y 12Ce-TZP (ver *tabla 2*). Posteriormente, para poder mezclar y disolver el polvo en el etanol se añaden bolas de Itria de 5mm de diámetro, tal y como se muestra en la *figura 9*, añadiendo tres veces más en peso de bolas que de polvo, esto es, 200g.



*Figura 9: A la izquierda, en blanco polvo de 3Y-TZP; en amarillo polvo de 12Ce-TZP.
A la derecha, bolas de molienda de Itria.*

Finalmente se llena el bote de etanol y se introduce en la túrbula (ver *figura 10*) durante 24 horas para realizar el mezclado.



Figura 10: modelo de túbula usado, túbula T2F de Glen Mills.

3.2.2. Eliminación del disolvente

Tras 24 horas, una vez extraído el bote de la túbula, debe separarse la disolución de las bolas de itria. Esto se realiza mediante un embudo Buchner y un balón volumétrico, donde se añade etanol para acabar de eliminar los restos de disolución de las bolas y que pase al balón, como en la *figura 11*.



Figura 11: buchner sobre balón para separar la disolución de las bolas.

Cuando todo el líquido ha pasado al balón es hora de extraer el etanol que contiene la disolución, para ello se usa el rotaevaporador.

A continuación, se ha colocado el balón con la disolución en idéntica forma que en el montaje que reproduce la *figura 12*. El balón gira lentamente y está introducido parcialmente sobre agua destilada a 60°C, dicha temperatura evapora el etanol, que al pasar por la columna de condensación se condensa y deposita sobre el balón colector.

El proceso se realiza en vacío (130 mBa); para refrigerar se usa agua destilada a 20°C; y dura aproximadamente una hora y media (el tiempo varía en función de la cantidad de etanol que se haya añadido durante las etapas de mezclado y eliminación del disolvente).

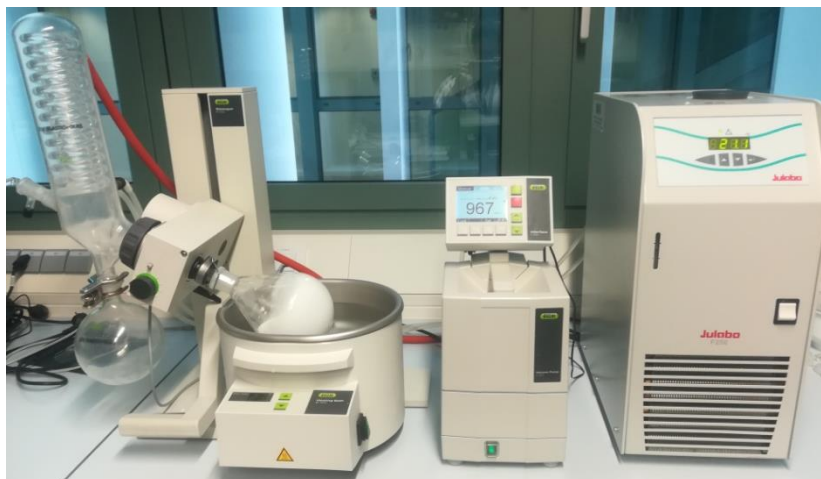


Figura 12: rotavapor R100 con bomba de vacío V-100 de buchi y refrigerador F250 de Julabo.

3.2.3. Secado final

Una vez se ha evaporado todo el etanol, se vierte el polvo en un vaso de precipitados. Posteriormente, se introduce en una estufa a 90°C durante 48 horas a fin de garantizar la eliminación de cualquier resto de etanol, de esta forma el polvo quedará completamente seco. La estufa utilizada ha sido una estufa 2001253 de J.P.SELECTA, SA.

3.2.4. Tamizado

Pasadas las 48 horas de secado, la siguiente y última etapa del procesado de los polvos es el tamizado. Puesto que al evaporar el etanol lo que se obtiene son pequeños aglomerados es necesario disgregarlos para posteriormente afinar el polvo.

Para disociar los aglomerados se machaca el polvo con un mortero ágata, como se muestra en la figura 13.



Figura 13: mortero ágata de 120 mm.

Finalmente, y una vez machacado el polvo, este se pasará por el tamiz de 250 μm durante 20 minutos. Si en ese intervalo de tiempo no ha pasado todo, el polvo que no lo haya hecho deberá volver a machacarse en el mortero e introducirse de nuevo en la tamizadora, este proceso se repetirá cuantas veces sean necesarias hasta que se haya tamizado la totalidad del polvo. En la *figura 14* se muestra la tamizadora que se ha utilizado.



Figura 14: tamizadora AS200 de Retsch.

En la *figura 15* se observa la diferencia entre el polvo antes y después de tamizar.

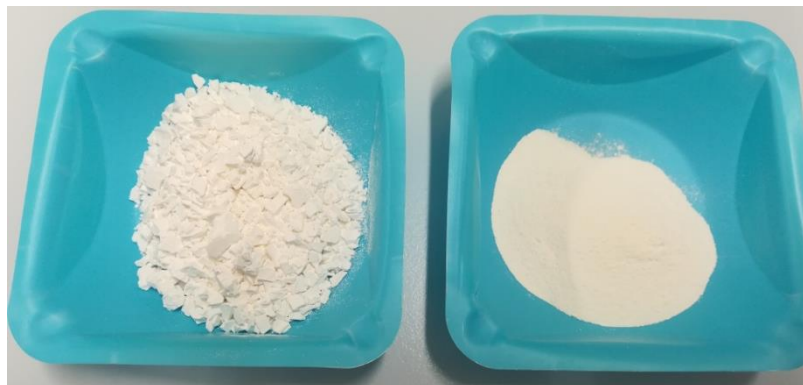


Figura 15: a la izquierda, polvo antes de tamizar; a la derecha, polvo tamizado a 250 μm .

Una vez finalizado el proceso de tamizado es necesario limpiar el tamiz. Para ello, en primer lugar se enjuaga con abundante agua, después se limpia en agua con ultrasonidos durante 20 min, y, finalmente se aclara con etanol y se deja secar.

3.3. Preparación de las muestras: pre sinterizado

3.3.1. Prensado uniaxial

Una vez se ha procesado el polvo este debe prensarse para hacer las muestras. En el caso de las muestras de un 100% de 3Y-TZP se parte desde aquí.

Primeramente, se pesan en una balanza 15g de polvo y se introducen en una bolsa de plástico, debiendo repetir la misma operación en tres ocasiones, ya que se dispone de 45g de polvo (se procesan 50g teniendo en cuenta unas pérdidas de unos 5g).

El siguiente paso es prensar uniaxialmente el polvo, para ello se utilizan un molde y una prensa hidráulica, tal y como se muestra en la *figura 16*. Se vierten los 15g de la bolsa en el molde y se prensa a 18 toneladas en el caso de 100% de 3Y-TZP; y 13 cuando se trata de 95% 3Y-TZP + 5% 12Ce-TZP. La presión se aplica durante un par de minutos y se descarga de forma lenta y suave.

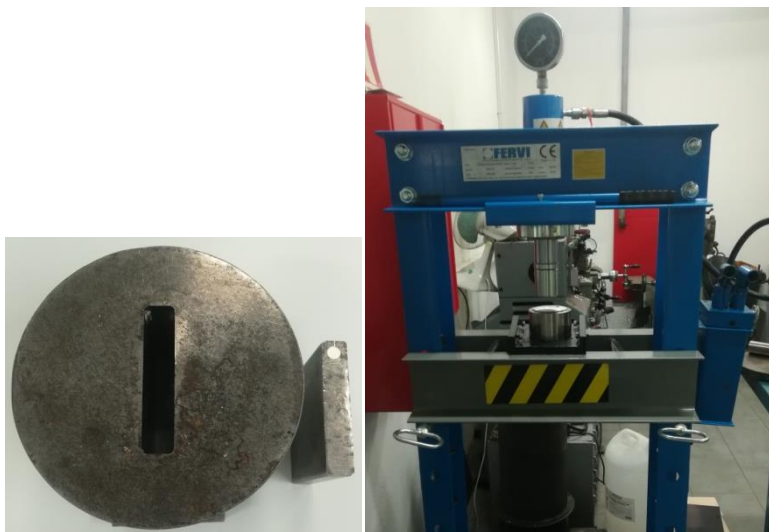


Figura 16: a la izquierda, el molde utilizado. A la derecha, prensa hidráulica de Fervi.

Cuando se han obtenido las 3 barras prensadas uniaxialmente, se procede a realizarles un pequeño corte con una sierra manual, partiéndolas así por la mitad y obteniendo dos muestras de cada barra. Cada barra mide 6,3 x 1,3 x 0,5 cm.

3.3.2. Prensado isostático

Posteriormente las muestras también se prensan de forma isostática con la prensa de la *figura 17*. En este caso cada muestra debe introducirse en el dedo de un guante de látex, se le aplica el vacío y se cierra con una brida.

Una vez el guante está cerrado se introduce en la cámara de CIP y se coloca el pistón ejerciendo presión con la mano para sacar el aire, sin dejar de ejercer presión se atornilla el pistón con la herramienta. Después, se coloca la plata de soporte encima y se ejerce presión moviendo la manivela.

Por último, se cierra el circuito hidráulico y se inicia la compactación pulsando START, cuando la presión llega a 34 bar la máquina se para automáticamente. Después de un par de minutos debe abrirse el circuito hidráulico lentamente para que la presión disminuya hasta que llegue a 0.

Por último, se cierra el circuito hidráulico y se inicia la compactación haciendo uso del botón "START". Este proceso se detiene automáticamente cuando se alcanza una presión de 34 bar. Pasados dos minutos, deberá abrirse el circuito hidráulico de una forma lenta para que la presión disminuya progresivamente hasta llegar a 0. Finalmente y con ayuda de unas pinzas se extraen las muestras de cada dedo sin que se contaminen de aceite.

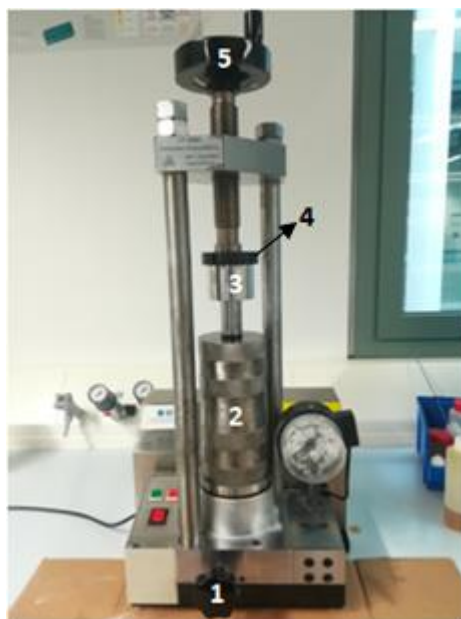


Figura 17: prensa CIP; 1: circuito hidráulico; 2: cámara CIP; 3: pistón; 4: plata; 5: manivela.

3.3.3. Pre sinterizado.

Esta fase se realiza a fin de que las muestras tengan la suficiente resistencia como para poder darles forma sin que rompan.

El presinterizado se ha realizado en un horno elevador como el de la *figura 18*. El tratamiento térmico seguido el siguiente: en primer lugar, la temperatura se incrementa desde la ambiental hasta 900°C a una velocidad de 5°C/min, se mantiene constante a 900°C durante 1h; y finalmente disminuye de 900°C a temperatura ambiente con la misma velocidad de 5°C/min. En la *figura 19* se muestra la representación esquemática del tratamiento seguido.



Figura 18: horno elevador modelo HEC 14 de Energon.

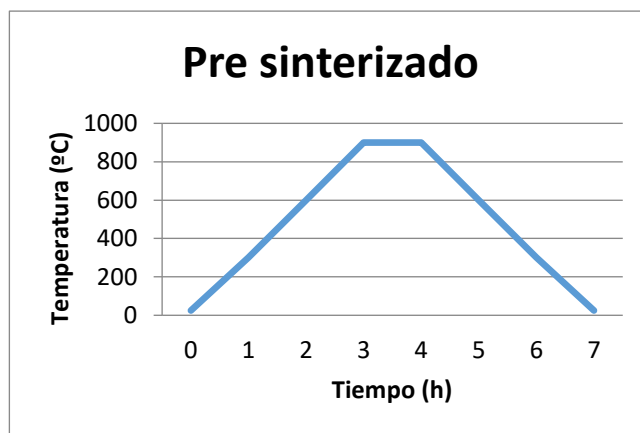


Figura 19: representación del tratamiento de pre sinterizado.

3.3.4. Modelado

Las muestras deben tener forma de “hueso”, para que la intensidad que circule se concentre en la parte de menor sección y la parte ancha sirva de apoyo para los electrodos. Para darles forma una a una se ha utilizado la Dremel 300 (ver *figura 20*), por lo que debe considerarse que no todas las muestras son exactamente idénticas.



Figura 20: dremel utilizada y muestra ya acabada.

3.4. Sinterizado

3.4.1. Montaje

Cuando ya se dispone de las muestras con la forma deseada, el siguiente paso es sinterizarlas. Para sinterizarlas, se ha utilizado una fuente de alimentación PSI 9360-15 DT de Eelectro-Automatik, un horno tubular y unos electrodos capaces de resistir altas temperaturas. Inicialmente se utilizaron electrodos de platino de 2 mm de diámetro, pero ocasionaban muchos problemas puesto que se fundían constantemente y las piezas no se sinterizaban, así que posteriormente se sustituyeron por electrodos de Níquel-Cromo de mayor diámetro (2,5 mm), abaratando el coste y solucionando el problema de la fusión.

El primer lugar, la muestra se monta sobre los electrodos de nicromo y se fija con hilo del mismo material pero de menor diámetro (0,75 mm), seguidamente se introduce en el tubo de alúmina que posteriormente se colocará dentro del horno, tal y como se puede observar en la *figura 21*.

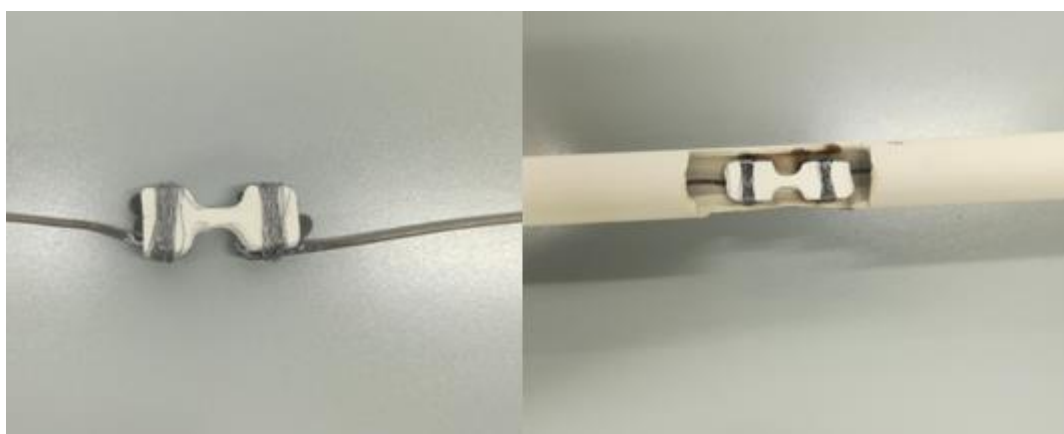


Figura 21: a la izquierda: muestra fijada a los electrodos; a la derecha: muestra y electrodos en el tubo de alúmina.

En la *figura 22*, se muestra el montaje completo para la realización del flash, donde el tubo de alúmina está dentro del horno, y los cables de banana procedentes de la fuente de alimentación están conectados a los electrodos.

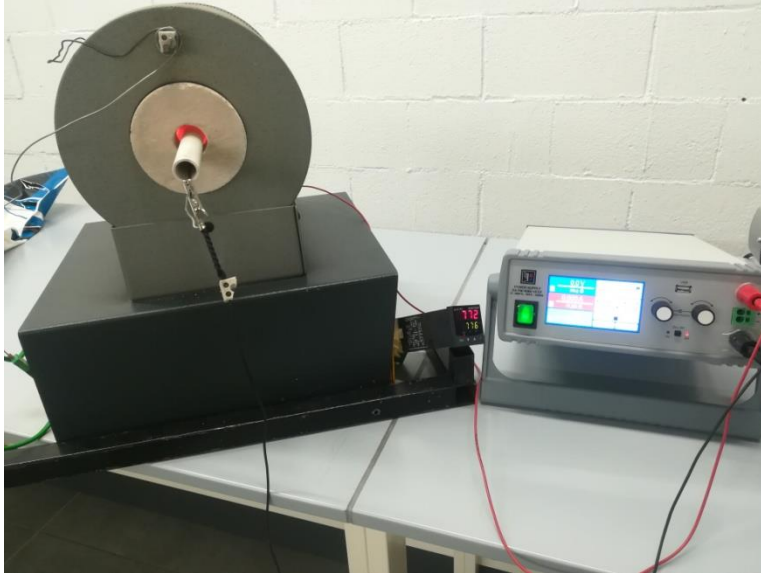


Figura 22: montaje para la realización del Flash Sintering.

3.4.2. Flash sintering

Para sinterizar la circona mediante corriente, primero se deben calentar las muestras para que estas sean conductoras. Por tanto, el primer paso es la etapa de calentamiento. La rampa de calentamiento seguida es la siguiente: 7,5°C/min hasta 600°C y 5°C/min hasta la temperatura a la que se quiera realizar el flash.

Una vez se ha alcanzado la temperatura deseada, para sinterizar, se aplica un voltaje constante y cuando la intensidad llega a un valor límite, se cambia a intensidad constante. La fuente de alimentación utilizada permite realizar esto automáticamente, introduciendo el valor inicial de voltaje y el límite de intensidad.

Cuando la muestra empieza a sinterizarse emite luz debido al fenómeno de incandescencia. En ese momento empieza a contarse el tiempo. No se ha contado desde que se llega a la intensidad máxima puesto que en muchas ocasiones empieza a emitir luz antes.

Una vez realizado el flash sintering se apaga la fuente de alimentación y el horno, dejando que las muestras se enfríen lentamente hasta temperatura ambiente. El proceso de enfriamiento dura aproximadamente 3h.

Para poder sinterizar las muestras mediante corriente deben tenerse en cuenta las siguientes variables: **sección**, **distancia** entre electrodos, **temperatura** a la que se realiza el flash, **voltaje** aplicado inicialmente, **intensidad** máxima y **tiempo**. Así, se ha realizado una serie de pruebas, donde en cada una de ellas se cambia una sola de las variables, hasta llegar a encontrar la combinación óptima que consigue sinterizar la circona. Los valores óptimos se pueden observar en la *tabla 3*.

Tabla 3: valores para sinterizar cada composición.

	S (mm ²)	D (cm)	T (°C)	V (V)	I (A)	t (s)
100% 3Y-TZP	16	2,5	880	300	1	55
95% 3Y-TZP + 5% 12Ce-TZP*	16	2,5	880	300	1,3	35

*: Son los valores óptimos encontrados, pero no sinterizan al 100% la muestra.

3.5. Preparación de las muestras para su caracterización

3.5.1. Cortar y embutir en baquelita

Para realizar los ensayos propuestos en este trabajo, el primer paso en la preparación de las muestras es cortarlas, eliminando las partes no sinterizadas de la probeta (las de mayor sección). Para realizar el corte, se ha utilizado una sierra Accutom-2 de Struers (ver *figura 23*) y un disco de diamante de la misma marca. Las muestras se han cortado tal y como se observa en la *figura 24*.



Figura 23: cortadora Accutom-2 de Struers.



Figura 24: muestra cortada.

Puesto que las muestras son muy pequeñas, el siguiente paso es embutirlas en baquelita BAK-B de Metkon, mediante la prensa embutidora LaboPress-3 de Struers (ver figura 25). De esta forma su posterior manipulación será más sencilla.



Figura 25: A la izquierda, baquelita BAK-B de Metkon. A la derecha, embutidora LaboPress-3 de Struers.

Tras el proceso descrito anteriormente las muestras quedan como en la figura 26, donde una cara de la muestra queda libre para poder ser desbastada y pulida.



Figura 26: muestra encapsulada en baquelita.

3.5.2. Desbaste y pulido

El proceso de desbaste y pulido se ha realizado en una pulidora LaboPol-5 de Struers (ver *figura 27*). Inicialmente, las muestras se desbastan con un disco MD-Piano 500 ($220\ \mu\text{m}$). Posteriormente, se han utilizado paños de pulido con suspensiones de diamante de distinto tamaño de partícula (ver *figura 27*). En la *tabla 4* se muestran los pasos y parámetros seguidos durante este proceso.

Tabla 4: Parámetros en la etapa de desbaste y pulido.

Paso	1: desbaste	2: pulido	3: pulido	4: pulido
Disco de pulido	Disco de $220\ \mu\text{m}$	Paño de pulido	Paño de pulido	Paño de pulido
Suspensión	agua	$30\ \mu\text{m}$	$6\ \mu\text{m}$	$3\ \mu\text{m}$
V (rpm)	300	300	300	300
t(min)	15	15	10	10



Figura 27: A la izquierda, pulidora LaboPol-5 de Struers; a la derecha, paños y suspensiones utilizados.

3.5.3. Revelar microestructura

En aquellas muestras donde se quiere ver la microestructura, debe realizarse un tratamiento térmico a 1200°C durante 1 hora para revelarla. El tratamiento térmico seguido es el siguiente: en primer lugar, la temperatura se incrementa desde la ambiental hasta 1200°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantiene constante a 1200°C durante 1h; y finalmente disminuye de 1200°C a temperatura ambiente.

con la misma velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En la *figura 28* se muestra la representación esquemática del T.T seguido. El horno utilizado se observa en la *figura 29*.

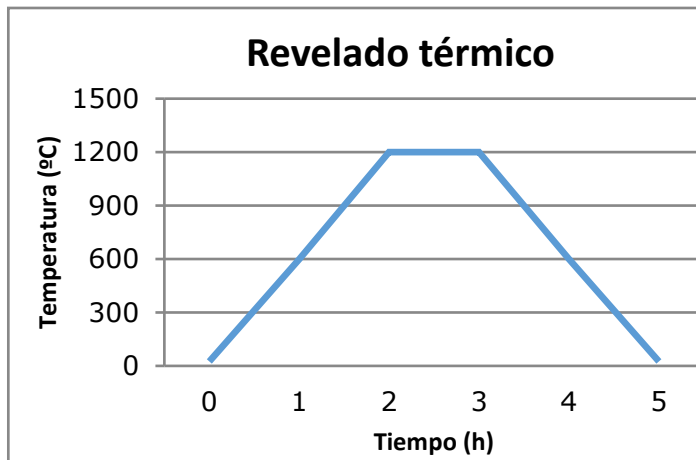


Figura 28: representación del tratamiento de revelado de microestructura.



Figura 29: Horno nabertherm.

3.5.4. Pulverización catódica

En el caso de que la muestra vaya a observarse mediante microscopio electrónico esta debe recubrirse de grafito, ya que la circona a temperatura ambiente no es conductora y no podría verse la microestructura. Para recubrir se utiliza un evaporador de carbón como el mostrado en la *figura 30*.



Figura 30: evaporador de carbón K950X de EMITECH.

3.6. Ensayos realizados

3.6.1. Degradación hidrotérmica

Las muestras en las que se ha realizado un ensayo de degradación hidrotérmica se han degradado en intervalos de 5h a 134°C, desde 5 hasta 20h. La autoclave utilizada se observa en la *figura 31*.

Las muestras de 3Y-TZP sinterizadas por ambos métodos se han degradado a la vez en la autoclave, por lo que las condiciones de degradación son exactamente iguales.



Figura 31: autoclave utilizada.

3.7. Caracterización

En esta sección se explicarán brevemente las técnicas de caracterización realizadas en las muestras. Cabe mencionar que a las muestras de un 95% 3Y-TZP + 5% 12Ce-TZP no se les ha realizado la caracterización completa, ya que no se ha conseguido llegar a sinterizarlas de forma correcta y las propiedades que se extraerían no serían las correctas.

3.7.1. Densidad

La densidad es un parámetro clave en la caracterización de cualquier material. Es importante conocerla puesto que proporciona una idea acerca de la porosidad interna del material, y en este caso, para saber cuán sinterizadas están las muestras.

Puesto que uno de los principales objetivos de este trabajo ha sido obtener una pieza totalmente densa, el primer paso ha sido determinar la densidad de cada muestra, y según su valor, variar los parámetros del flash para aumentarla, tratando de llegar a la teórica.

Las densidades se han determinado mediante el método de Arquímedes, para ello, se ha utilizado una balanza *Mettler Toledo* (figura 32) con un montaje basado en este principio.

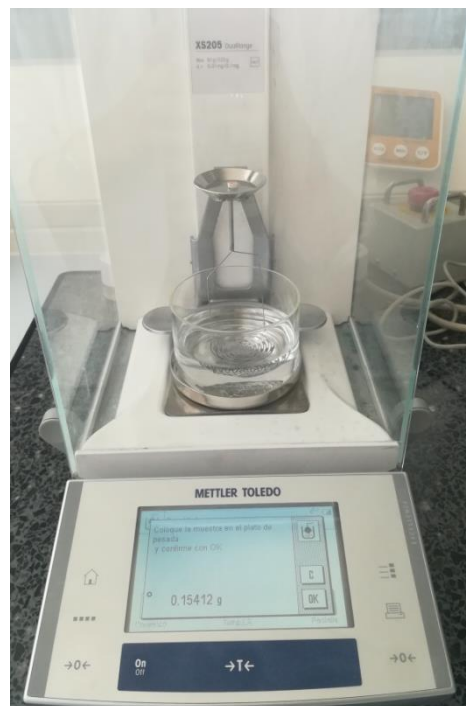


Figura 32: mettler Toledo modelo XS205.

Este principio sostiene que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, experimenta un empuje vertical igual al peso del volumen de fluido desalojado por el cuerpo. El empuje depende de la densidad del fluido, el volumen del cuerpo sumergido y de la gravedad del lugar.

Así, en este caso, pesando la muestra en aire y en agua destilada, la balanza calcula automáticamente la densidad de la muestra mediante la siguiente ecuación (*Ecuación 1*):

$$(1) \quad \rho = \frac{A}{(A-B)} \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$

Donde **A** y **B** son el peso de la muestra en aire y agua destilada, respectivamente; ρ_0 equivale a la densidad del agua destilada (1g/cm^3) y ρ_L es la densidad del aire ($0,0012\text{ g/cm}^3$).

Todas las medidas se han realizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con aire como fluido principal, y agua destilada como fluido auxiliar.

3.7.2. Microdureza

La dureza es la resistencia que opone un material a la deformación plástica permanente y superficial por rayado o penetración.

Para calcular la dureza de un material se utiliza un indentador de una forma concreta, que aplica una determinada carga durante un intervalo de tiempo. De esta forma, tras retirar la carga puede calcularse la dureza a partir de la profundidad o área de la huella residual.

Los principales ensayos de dureza son Rockwell, Brinell y Vickers. En este trabajo se ha optado por el ensayo Vickers, puesto que es apto tanto para materiales blandos como duros. En la *figura 33* se puede observar una representación del ensayo.

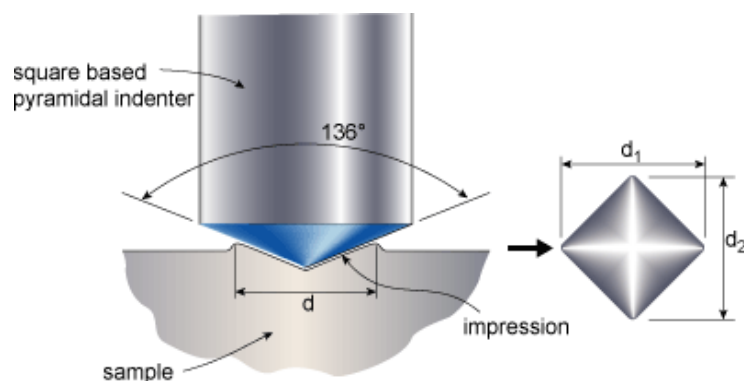


Figura 33: Esquema de una indentación Vickers: punta del indentador y huella residual. (17)

Para calcular los valores de dureza Vickers (HV) de la circona se han utilizado las siguientes expresiones (*Ecuación 2 y Ecuación 3*):

$$(2) \quad A = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \approx \frac{d^2}{1,8544}$$

$$(3) \quad HV = \frac{F}{A} = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2}$$

Donde **A** es el área de la huella de indentación en mm², **F** es la fuerza aplicada en kg y **d** es la media de las diagonales de la huella en mm.

El indentador Vickers DuraScab encoTEST utilizado se muestra en la *figura 34*.



Figura 34: durómetro Vickers DuraScan de emcoTEST.

3.7.3. Tenacidad de fractura

La tenacidad de fractura se define como la resistencia que opone un material a la propagación de grietas o defectos en su interior.

La determinación de la tenacidad de fractura en materiales frágiles, tales como los cerámicos y algunos materiales compuestos, a través de métodos convencionales resulta muy complicada. Debido a que para generar una prefisura se necesita un esfuerzo muy elevado, por lo que una vez se genera, ésta crece inestablemente hasta la rotura catastrófica de la probeta. Así, en materiales frágiles se emplean otras metodologías, como es el caso de la fractura por indentación, método utilizado en este trabajo para determinar la K_{IC} de la circona.

La fractura por indentación consiste en relacionar las longitudes de las grietas que crecen en las esquinas de una indentación Vickers, con la tenacidad del material. A este tipo de grietas se les llama grietas Palmqvist (ver figura 35).

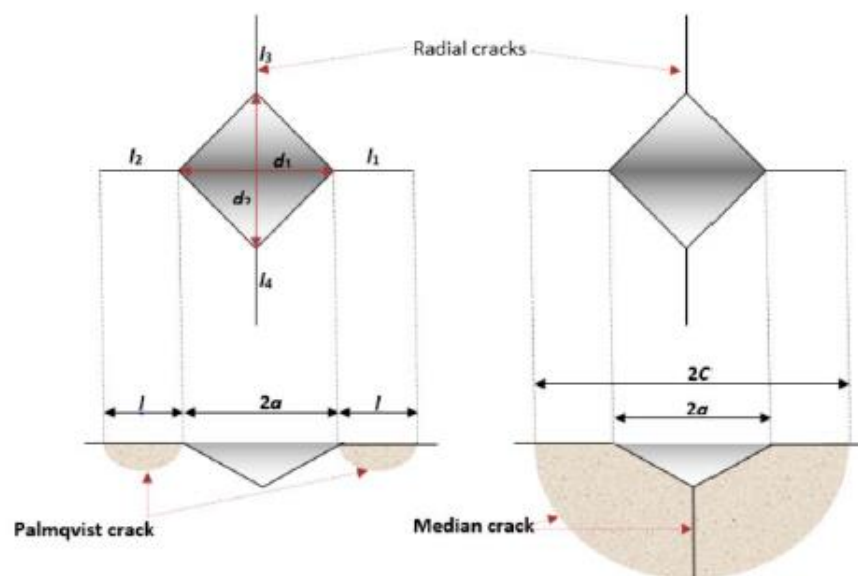


Figura 35: esquema de las grietas generadas en una indentación Vickers.(17)

En la figura 36 se puede observar una indentación real y las grietas producidas en 3Y-TZP, sinterizada mediante flash sintering.

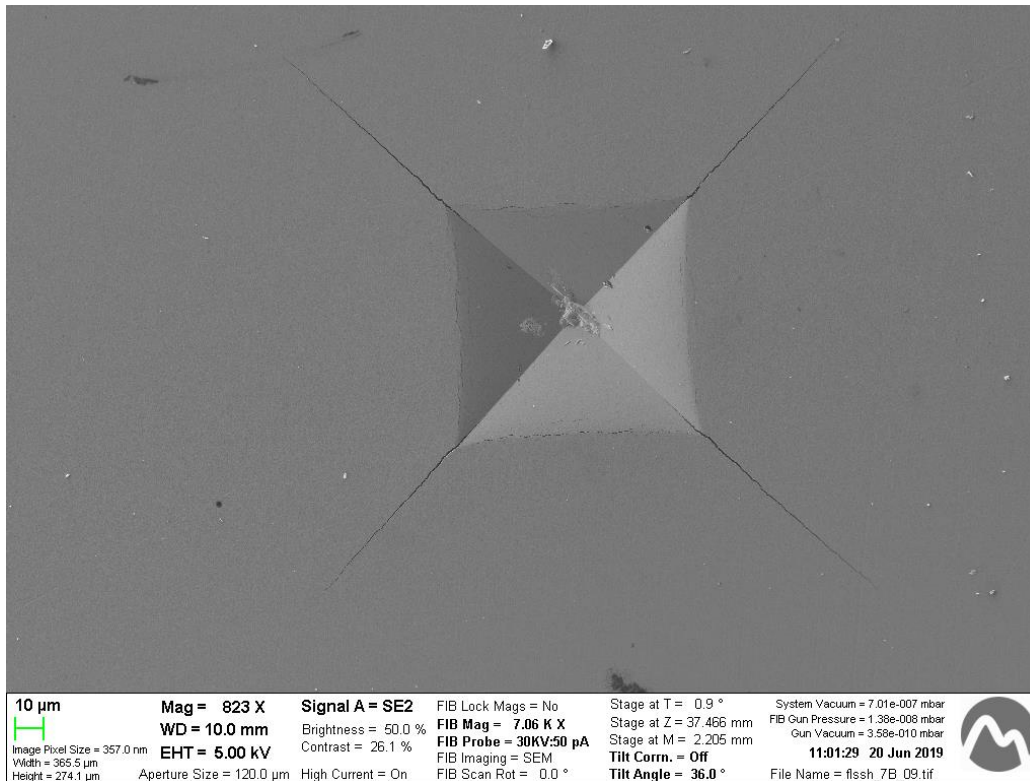


Figura 36: indentación Vickers en 3Y-TZP observada mediante microscopio electrónico.

Para calcular K_{IC} por este método se han desarrollado un sinfín de ecuaciones, en este trabajo se ha utilizado una de las fórmulas experimentales más utilizadas, la ecuación de Niihara (Ecuación 4).

$$(4) K_{IC} = 0,018 \cdot H \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-1/2}$$

Donde H es la dureza Vickers (kp/m^2) en MPa, E es el módulo de Young (MPa), c es la longitud media de las grietas Palmqvist (m) y a la longitud media de la mitad de la diagonal de la huella Vickers (m).

3.7.4. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM)

En un microscopio electrónico de barrido las imágenes se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica.

La imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza

amplificada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra la intensidad de la señal generada varía según el punto analizado en cada instante.

Las señales que se utilizan para la obtención de la imagen provienen de un cierto volumen debajo de la superficie de la muestra. El haz de electrones penetra una cierta distancia debajo de la superficie e interactúa con los átomos de la muestra a lo largo de su trayectoria. Las señales son: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X.

Los electrones secundarios (Secondary Electrons) son electrones procedentes de la muestra, emitidos a causa de la colisión con el haz de electrones incidente. Su energía es muy baja (inferior a 50eV) por lo que solo pueden llegar a la superficie los originados en una zona muy superficial de la muestra. Las pequeñas dimensiones de esta zona son las que permiten obtener las imágenes de máxima resolución o SEI (Secondary Electron Image).

Los electrones retrodifundidos (Backscattered Electrons) son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente. Se originan en zonas más profundas del volumen de interacción y la resolución espacial de las imágenes correspondientes es peor. Pero dada la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodifundidos con el número atómico Z , este modo de visualización permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodifundidos y aparecen por lo tanto más brillantes en la imagen. Así, permiten obtener una distribución de la fase química y topografía de la muestra.

Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar análisis químicos.

En la *figura 37* se muestra una representación esquemática de las diferentes señales descritas anteriormente.

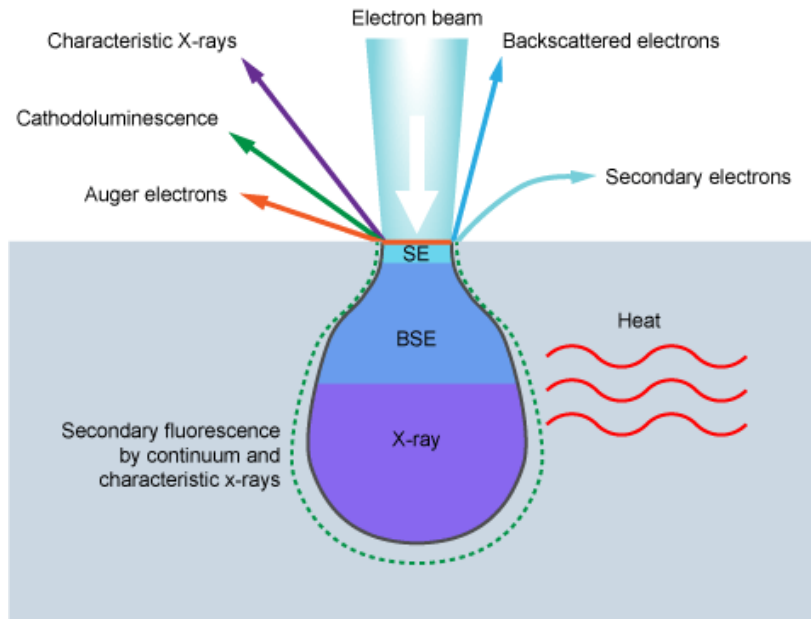


Figura 37: esquema del volumen de interacción y de las señales producidas.

En cuanto al equipo (ver figura 38), un SEM produce el haz de electrones por una fuente que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, de las siglas en inglés Field Emission Gun.

Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia una columna, éste es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra (toda la trayectoria de los electrones debe estar en vacío, de lo contrario, los electrones colisionarían con las moléculas de aire y serán absorbidos). Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas con diferentes detectores. La magnificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas que mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas son proyectadas en un tubo de rayos catódicos (CRT).

Como se ha mencionado anteriormente puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: detector de electrones secundarios, detector de electrones retrodispersados y detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos.

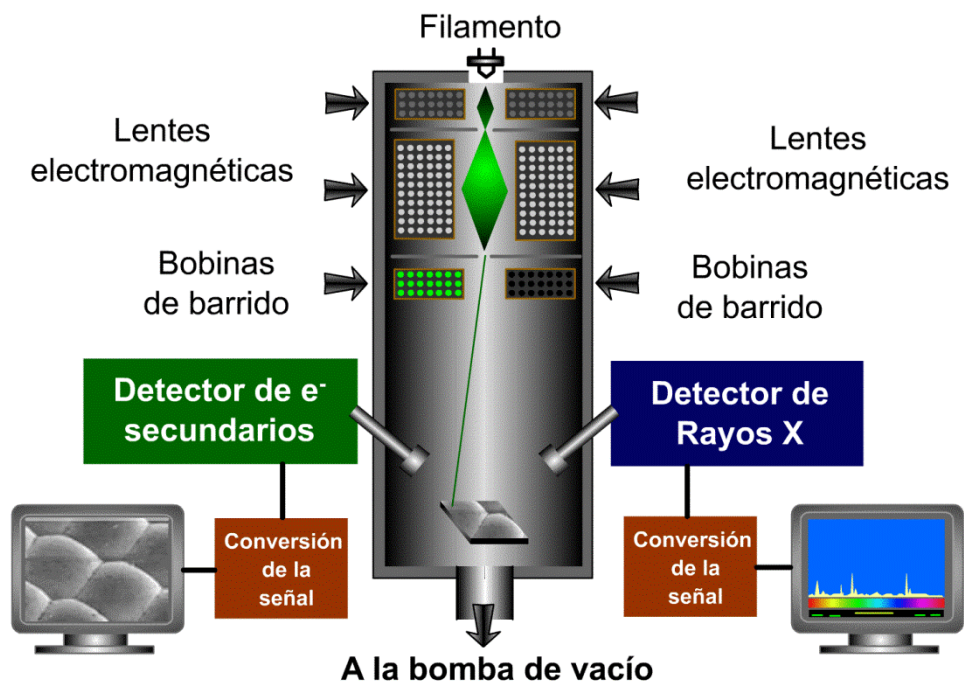


Figura 38: esquema básico de un SEM.(9)

El FESEM utilizado en este proyecto (ver Figura 39) es el **Neon40 Crossbeam™ workstation** de Carl Zeiss equipado con una columna de electrones de emisión de campo, una columna de haz de iones de galio y un sistema de inyección de gas para deposición y vaporización asistida por gas.

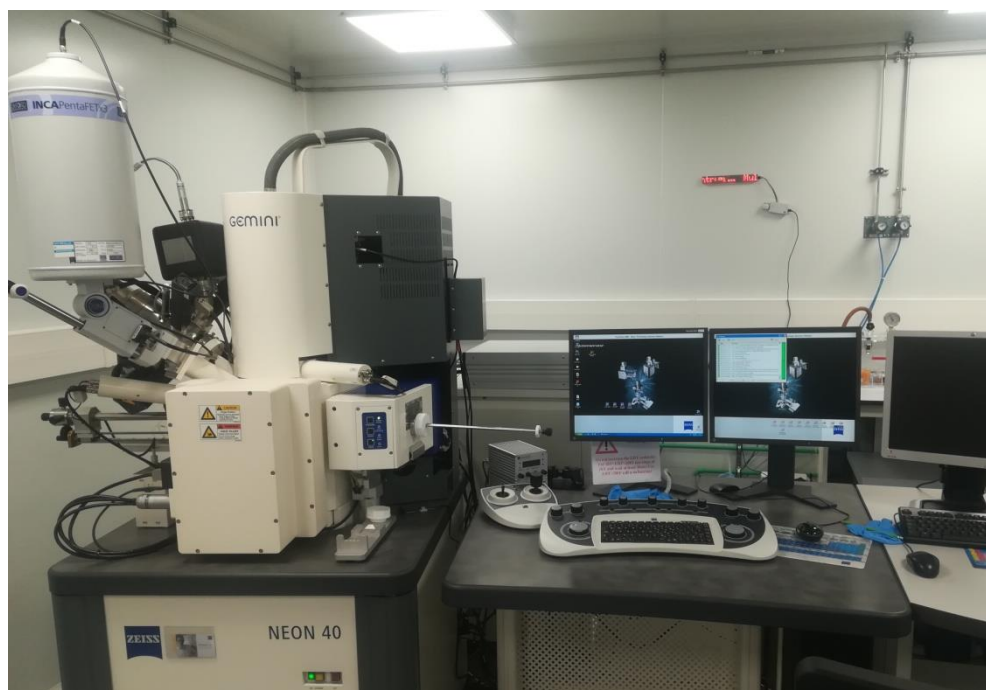


Figura 39: FESEM utilizado para la toma de imágenes de este proyecto.

Mediante este equipo se han tomado imágenes de la microestructura de la circona. Con estas imágenes y el software *ImageJ* [18] se ha calculado el tamaño de grano de las muestras. Para ello se ha dibujado un patrón de cuadrícula sobre la microestructura (ver *figura 40*), de esta forma, contando cuantos granos hay en cada línea y sabiendo la longitud de esta (de acuerdo con la escala), se puede estimar un tamaño de grano medio.

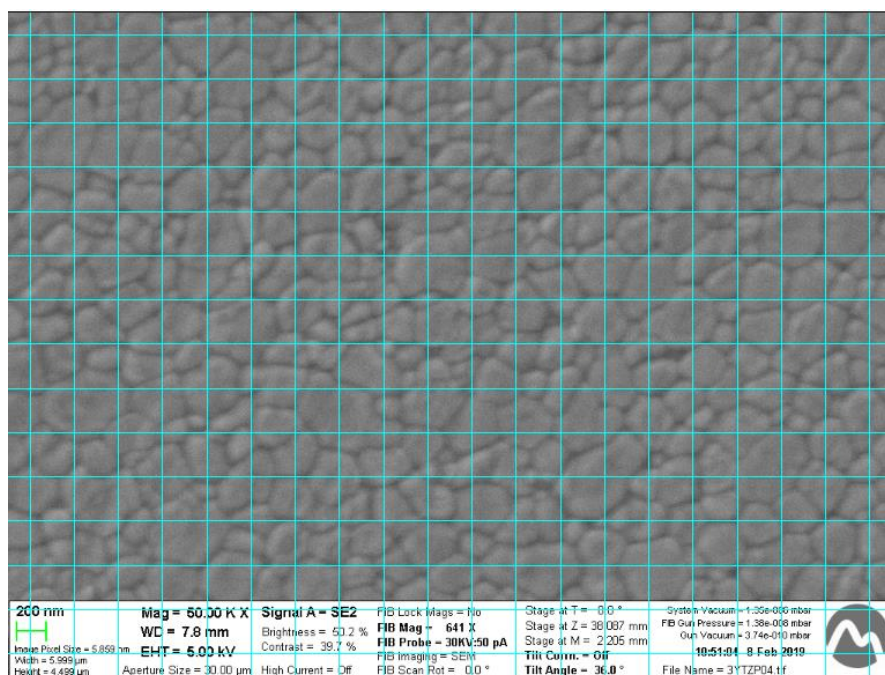


Figura 40: patrón dibujado sobre microestructura de la circona para estimar el tamaño de grano.

3.7.5. Haz de iones focalizados o FIB (focused ion beam).

El FIB tiene un grado de analogía muy alto con el SEM, sin embargo, en lugar de electrones utiliza un haz de iones de Ga⁺. Los iones de Ga⁺ son 130.000 veces más pesados que los electrones, por ello la interacción con el espécimen es significativamente más fuerte mientras que su nivel de penetración es menor. Así, los iones producen la rotura de los enlaces químicos y la ionización de los átomos del sustrato. Dado que el haz de iones se puede enfocar y controlar, este efecto se puede utilizar para modificar la estructura del espécimen a una escala nanométrica.

La ventaja de combinar ambas columnas, electrónica e iónica, en una misma plataforma estriba en que podemos obtener imágenes SEM de alta resolución al mismo tiempo que realizamos modificaciones en la muestra con el haz de iones.

En este proyecto el FIB se ha utilizado para realizar secciones transversales y observar la porosidad interna de las muestras.

3.7.6. Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y pequeña longitud de onda, del orden del tamaño de los átomos, de tal manera que puede interactuar con ellos.

Los cristales son materiales constituidos por átomos, moléculas o iones que se empaquetan de un modo regular y periódico, formando una estructura microscópica ordenada.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal difracta en direcciones específicas y genera un patrón de difracción que depende de la simetría interna del cristal. El patrón generado es único y característico para cada fase y material. A partir del ángulo y de la intensidad de estos rayos difractados se puede reproducir una imagen tridimensional de la densidad de los electrones dentro del cristal, y a partir de esta densidad se puede determinar la posición promedio de los átomos, sus enlaces químicos y su desorden relativo. En la *figura 41* se muestra un esquema del proceso.

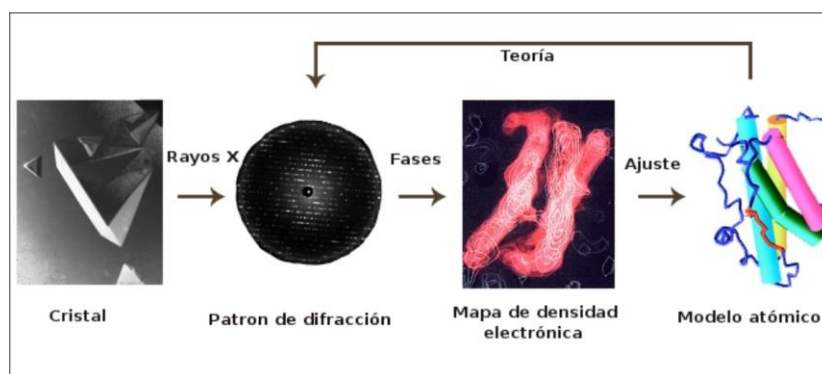


Figura 41: Esquema de la resolución de la estructura tridimensional de una molécula por cristalografía de rayos X. (19)

En el equipo XRD, un detector mide la intensidad de la radiación X difractada en ciertas direcciones. El espectro obtenido representa la intensidad como una función del ángulo difractado, tal y como se puede observar en la *Figura 42*, donde se muestra el espectro característico de la circona.

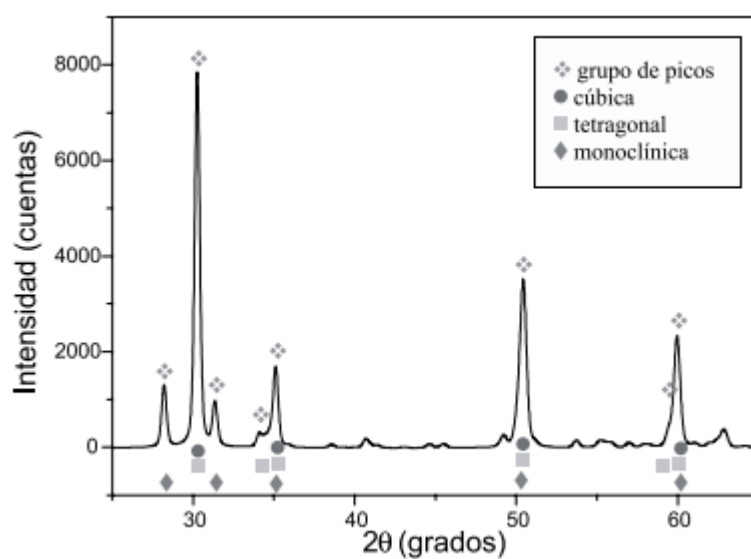


Figura 42: espectro DRX de la circona.(10)

En este trabajo se ha utilizado el equipo de rayos X (ver *figura 43*) determinar la presencia de fase monoclínica en la circona.

Las condiciones utilizadas son las siguientes:

- Paso: 0,02°.
- Rango 2θ: 20° to 90°.

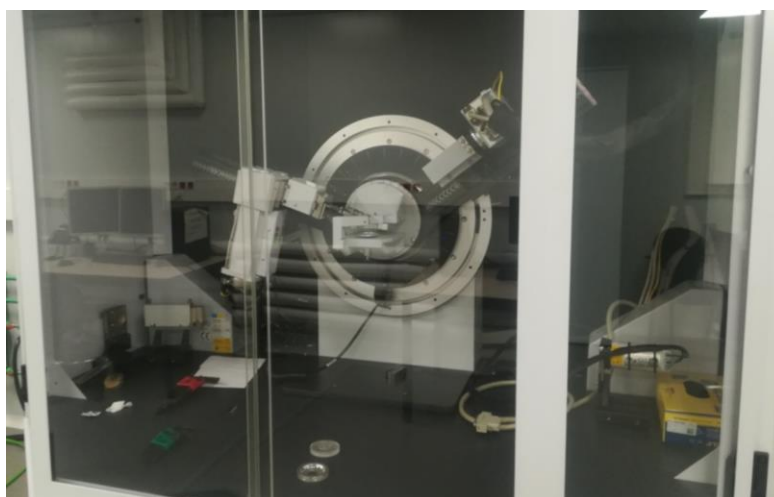


Figura 43: equipo XRD utilizado en este proyecto.

Para calcular el contenido de fase monoclínica de la circona se ha utilizado la ecuación de Toraya:

$$(5) Vm = \frac{1,311 \cdot (Im^{(-111)} + Im^{(111)})}{It^{(111)} + 1,311 \cdot (Im^{(-111)} + Im^{(111)})}$$

Donde I_t e I_m representan la intensidad de los picos tetragonal (111) y monoclinicos (-111) (111) respectivamente.

3.7.7. Espectroscopia Raman.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de una frecuencia determinada sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Cada material tendrá un conjunto de valores de frecuencia característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce.

En la *figura 44* se pueden observar los espectros típicos de la circona monoclinica (A), monoclinica más tetragonal (B) y tetragonal (C). Los picos característicos de la fase tetragonal están marcados por cruces y se encuentran a 147 y 265 cm^{-1} . Mientras que el doblete monoclinico está señalado por puntos en 181-190 cm^{-1} .

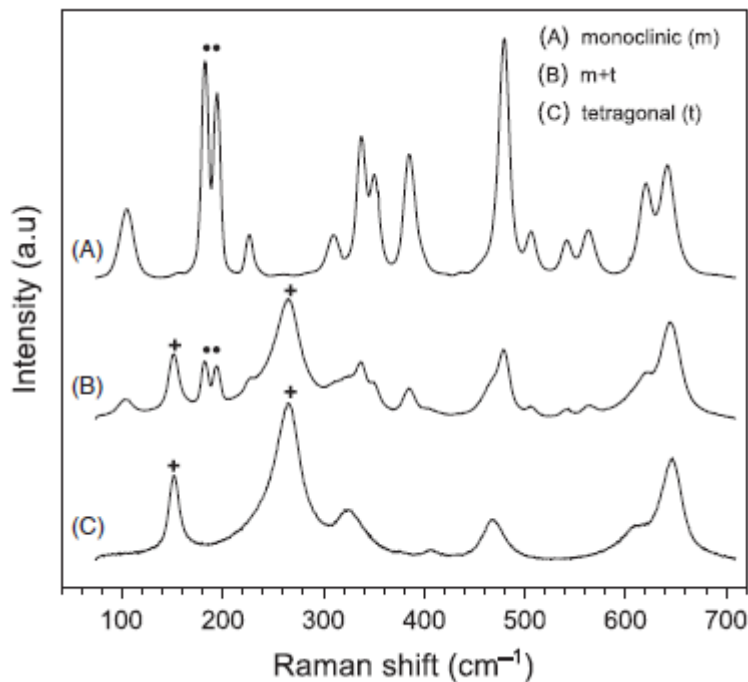


Figura 44: espectros de Raman típicos de la circona.(11)

En este proyecto se ha utilizado la espectroscopia Raman Confocal para determinar la presencia de fase monoclinica en la circona degradada hidrotérmicamente. Se ha utilizado esta técnica porque permite analizar pequeñas áreas de material, a diferencia de los rayos X.

Para calcular cuantitativamente la cantidad de fase monoclinica se ha utilizado un modelo lineal (ecuación 6) con las constantes de Katagiri ($\delta=0$ y $k=2,2 \pm 0,2$).

$$(6) V_m = \frac{(I_m^{181} + I_m^{190})}{(k \cdot I_t^{147} + k \cdot \delta \cdot I_t^{265} + I_m^{181} + I_m^{190})} \quad (11)$$

Donde I_m e I_t son las intensidades obtenidas en los números de onda que se indican en el superíndice. Esto es, I_m^{181} se corresponde con la intensidad obtenida en el número de onda 181 cm^{-1} (pico monoclinico).

El equipo Raman utilizado en el proyecto es un Renishaw Qonτοor y se muestra en la Figura 45. Las condiciones utilizadas son las siguientes:

- Objetivo: 100x.
- Modo “high confocality” ativado.
- Laser 532 nm.
- Rejilla 2400 l/mm.
- Intensidad del láser al 100% (100mW).

- Tiempo de exposición: 1s.
- Acumulaciones: 30.



Figura 45: InVia Qontor confocal Raman de Renishaw.

4. Resultados y discusión

4.1. Densidad

En la tabla que se muestra continuación (*tabla 5*) se exponen los valores de densidad obtenidos en la caracterización de 3Y-TZP sinterizada por ambos métodos; y de 95% 3Y-TZP + 5% 12CeTZP mediante flash.

Tabla 5: densidades obtenidas en la caracterización.

Muestra	ρ (g/cm ³)	P/ ρ_0 (%)
3Y- TZP flash	5,71	94,38
3Y-TZP sint. convencional	5,89	99,9
95% 3Y-TZP + 5% 12CeTZP flash	5,74	94,72

En un inicio, y como es lógico, al medir la densidad de las diferentes muestras sinterizadas mediante condiciones distintas, se tomaban como buenas o como mejor sinterizadas las que presentaban una mayor densidad.. En la *figura 46* se muestra la microestructura de una de ellas, con densidad relativa de 94,38%, mientras que en la *figura 47* una con densidad 97,5%. Como cabría esperar, la muestra con una densidad inferior debería presentar más porosidad, pero no se observó esto, ya que la muestra más porosa resultó ser la de mayor densidad.

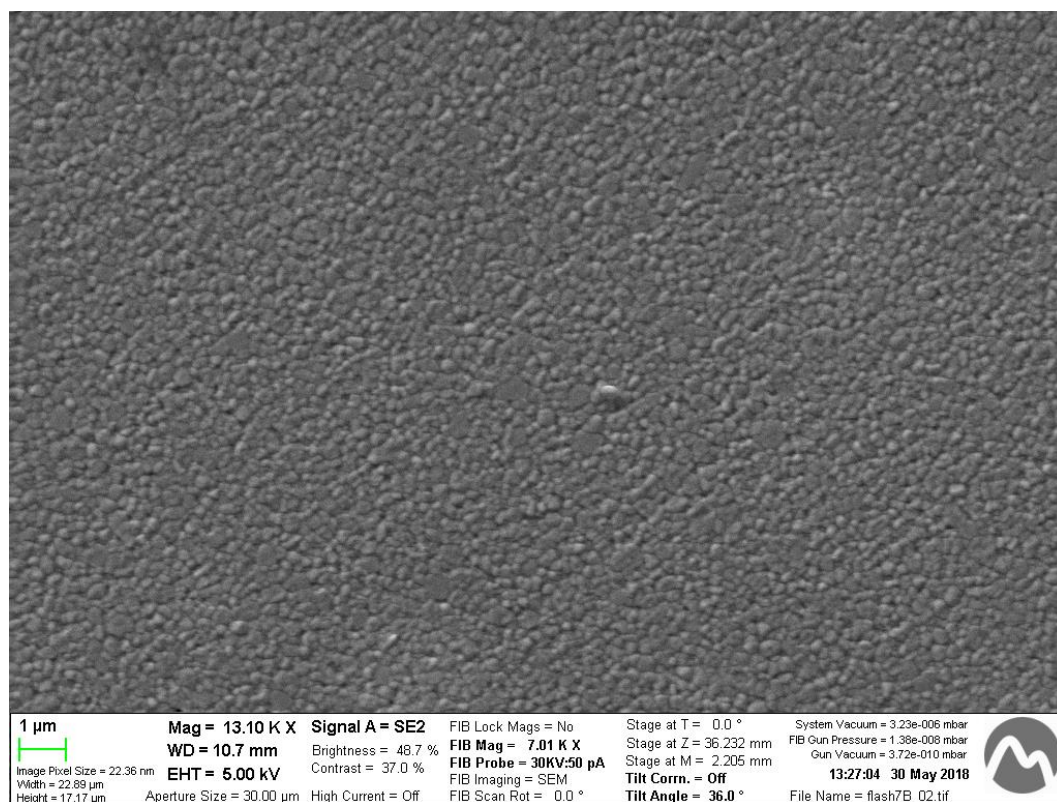


Figura 46: microestructura de 3Y-TZP sinterizada mediante flash, con una densidad de 94,38%.

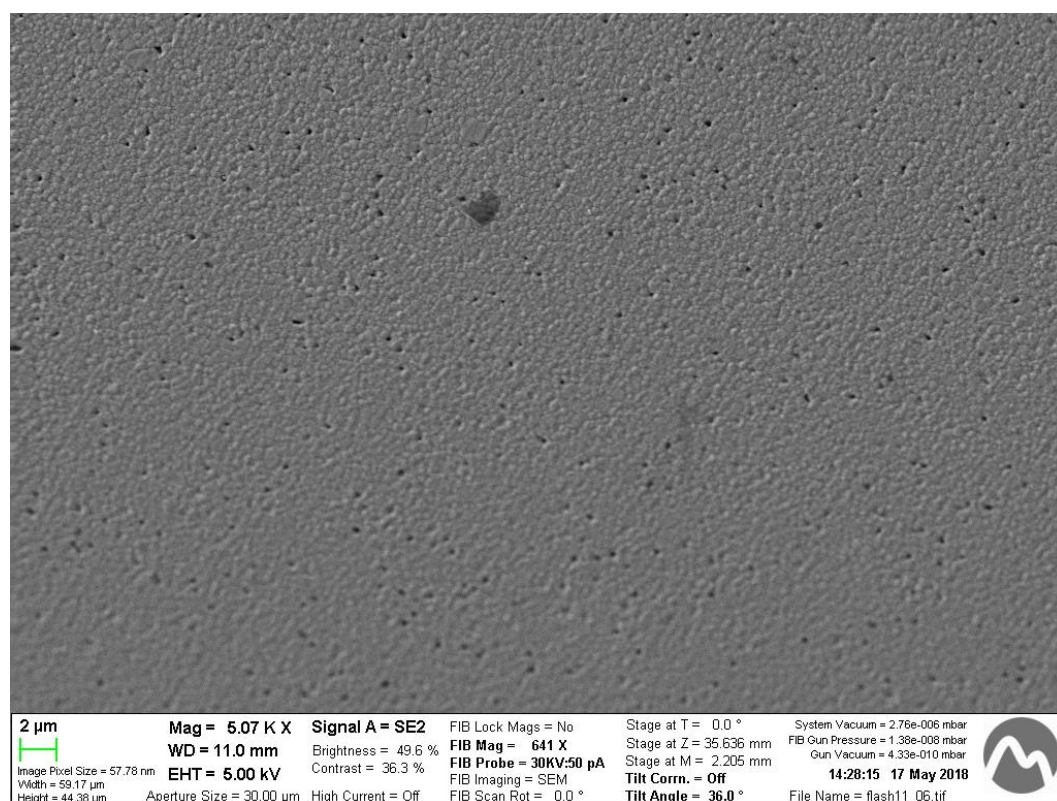


Figura 47: microestructura de 3Y-TZP sinterizada mediante flash, con una densidad de 97,5%.

Finalmente se pudo llegar a observar donde se encontraba esa porosidad. Los poros no se encuentran distribuidos homogéneamente por la muestra como en la *figura 47*, sino que se observan en los límites exteriores (ver *figura 48*), dejando el interior perfectamente sinterizado.

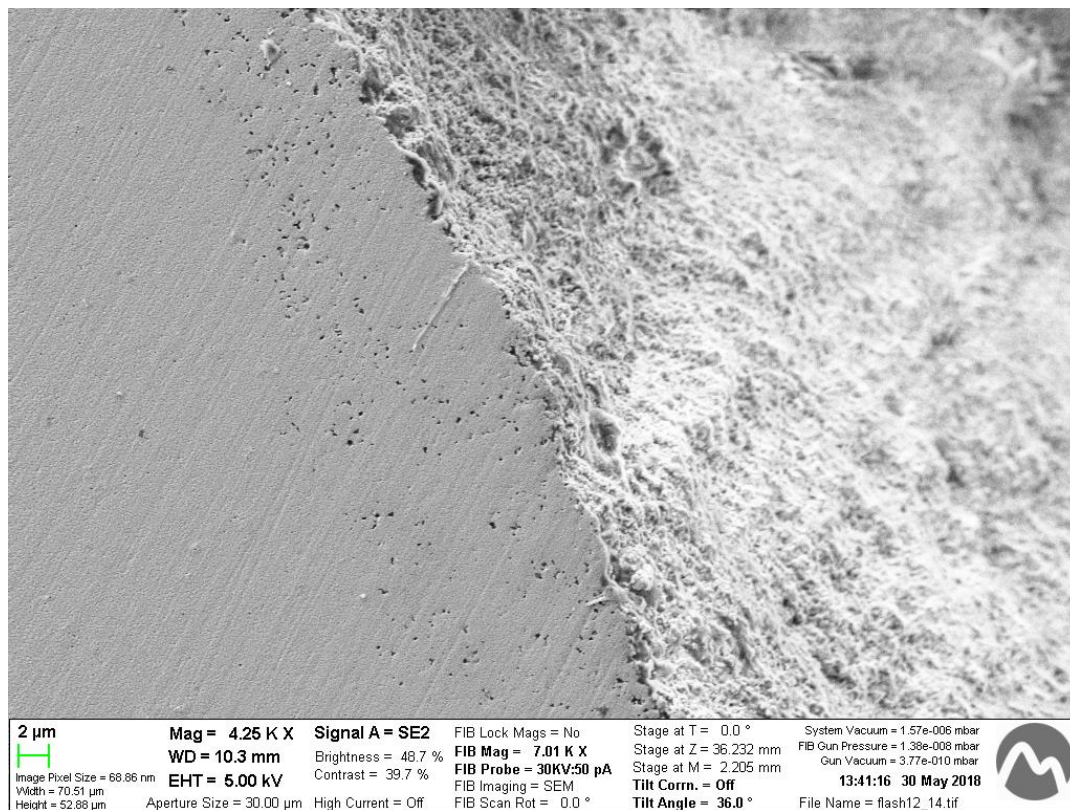


Figura 48: microestructura de 3Y-TZP sinterizada mediante flash, con una densidad de 94,94%.

Es por esto que, en la *tabla 5*, no se encuentra el valor de densidad más alto conseguido, sino el de la muestra con el interior bien sinterizado.

4.2. Dureza y tenacidad de fractura

Los resultados de microdureza y tenacidad de fractura obtenidos con la metodología explicada en el apartado 3.7.2 y 3.7.3 se muestran en la *tabla 6*.

Tabla 6: resultados de dureza y tenacidad de fractura obtenidos.

Durezas HV10 (GPa)							
3Y-TZP	1	2	3	4	5	6	Media
Flash	11,86	11,94	12,01	12,01	12,03	11,94	11,51±0,1
Sint. convencional	12,8	12,6	12,4	12,6	12,8	12,5	12,62±0,1

Tenacidad de fractura (MPa.m ^½)							
3Y-TZP	1	2	3	4	5	6	Media
Flash	6	5,3	5,5	5,8	5,9	6	5,7±0,2
Sint. convencional	5,0	4,9	5,1	5,0	5,0	5,2	5±0,1

Como se puede observar, la circona de flash sintering es un poco menos dura y más tenaz.

4.3. Microestructura y tamaño de grano

Para calcular el tamaño de grano de 3Y-TZP se analizaron cuatro imágenes distintas tal y como se explica en apartados anteriores. Los resultados de tamaño de grano para 3Y-TZP sinterizada convencionalmente se muestran en la *tabla 7*.

Tabla 7: tamaño de grano medio 3Y-TZP.

Tamaño de grano medio (µm)				Media
Imagen 1	Imagen 2	Imagen 3	Imagen 4	total (µm)
0,331	0,307	0,313	0,320	0,318±0,008

En la *figura 49* se muestra una de las imágenes analizadas.

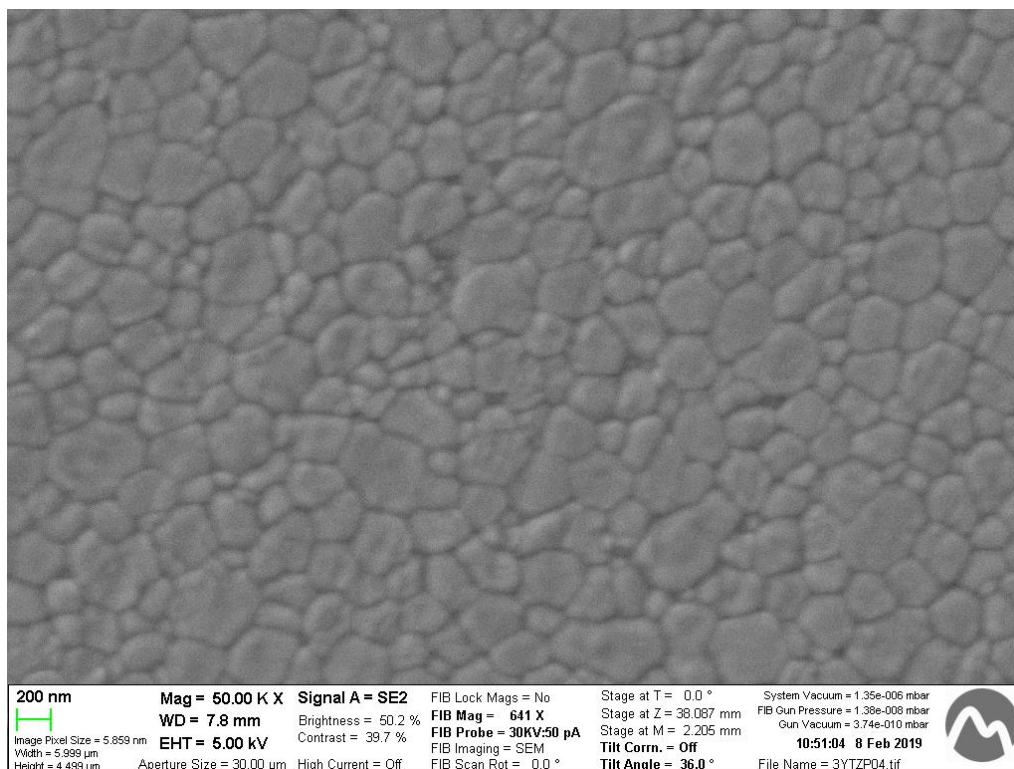


Figura 49: microestructura de 3Y-TZP sinterizada convencionalmente.

Para no alterar el tamaño de grano de 3Y-TZP sinterizada mediante corriente, no se le realizó el tratamiento térmico para revelar la microestructura, por lo que las imágenes se obtuvieron mediante iones (FIB). Tal y como se puede observar en la *figura 50*, el tamaño de grano no es excesivamente grande o pequeño. De hecho, es bastante similar al de la circona sinterizada sin corriente.

Debido a la poca calidad de las imágenes obtenidas y la poca diferencia aparente en el tamaño de grano, este no se calculó cuantitativamente.

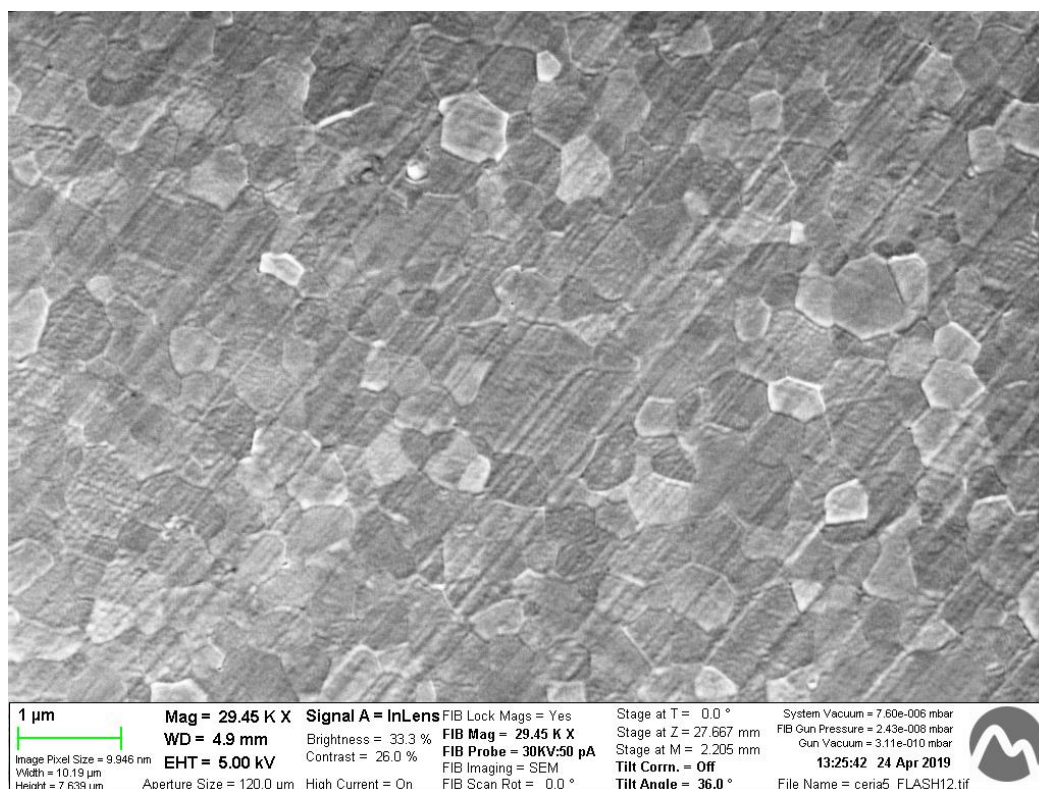


Figura 50: microestructura de 3Y-TZP sinterizada por flash, observada mediante FIB.

4.4. Porosidad interna

Pese a que ya se había observado donde se encontraba gran parte de la porosidad en las muestras de flash (en los límites de la muestra), se realizaron cortes mediante el FIB en la zona sinterizada para observar la posible porosidad interna. En la *figura 51* se muestra un corte en una muestra 3Y-TZP, mientras que en la *figura 52* se trata de 95% 3Y-TZP + 5% 12CeTZP, ambas sinterizadas con corriente.

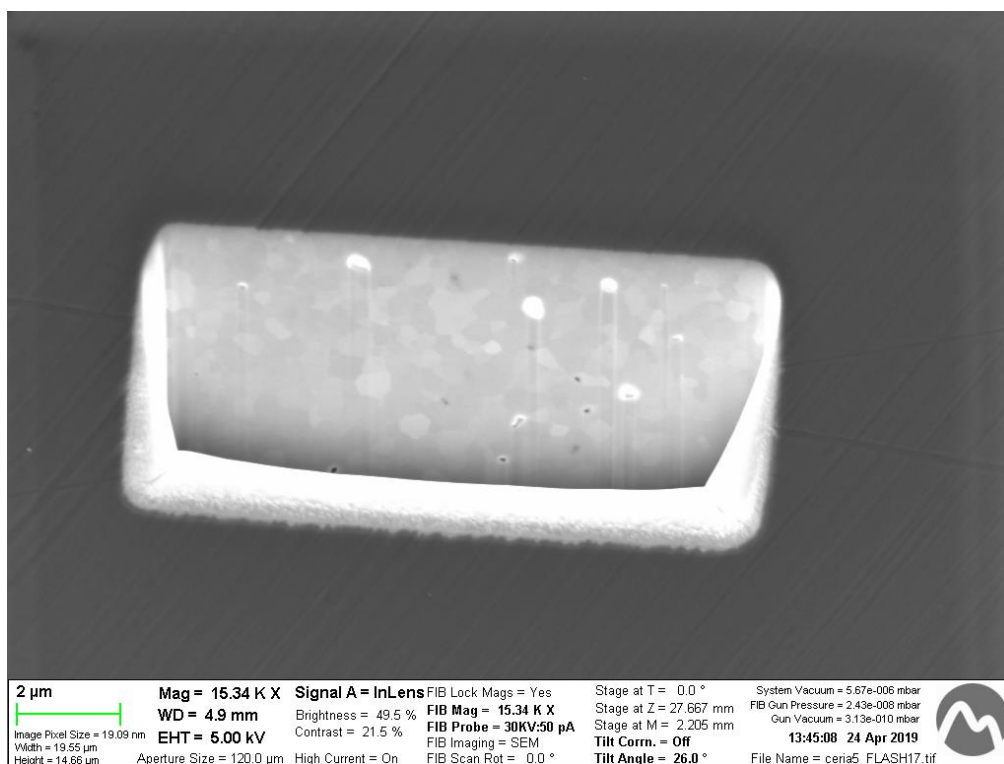


Figura 51: muestra 3Y-TZP-F.

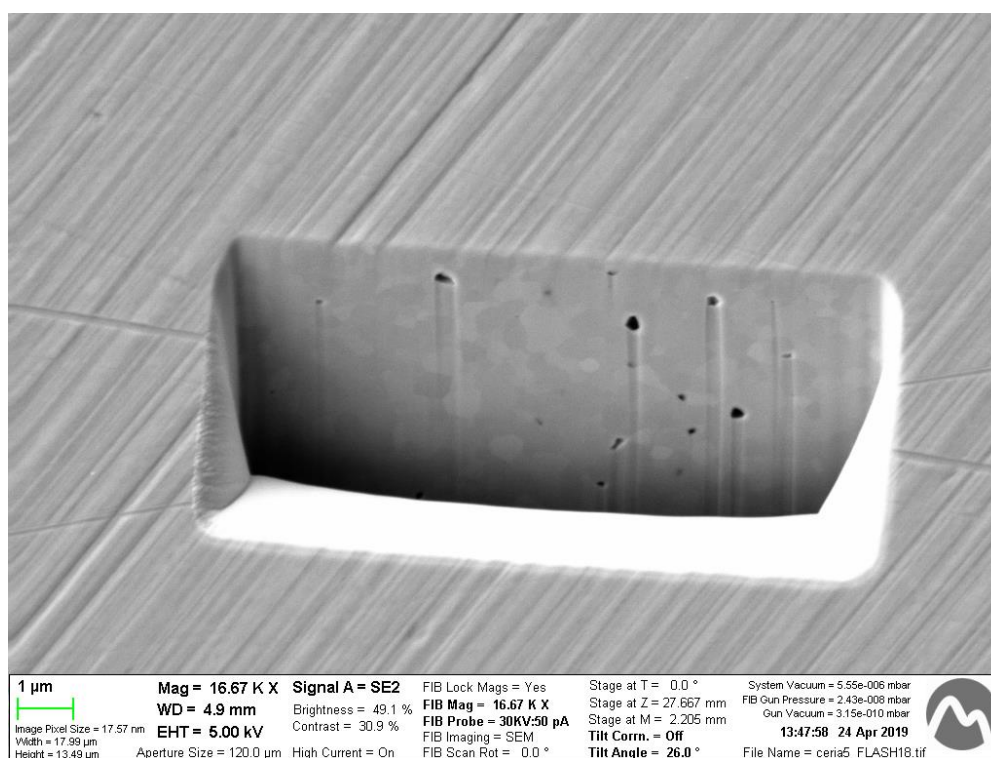


Figura 52: muestra 95% 3Y-TZP + 5% 12CeTZP-F.

Como se puede observar en las imágenes anteriores, la muestra de 3Y-TZP casi no presenta porosidad interna, por lo que en un principio toda la porosidad debería estar en los bordes de la muestra. En cambio, como era de esperar, la muestra de Itria y ceria sí que presenta poros internos.

4.5. Análisis de la degradación hidrotérmica

4.5.1. Determinación y cuantificación de fase monoclinica

Tal y como se explica en el apartado de procedimiento experimental, las muestras se analizaron mediante rayos X para determinar la presencia de fase monoclinica de la circonita y, posteriormente calcular su porcentaje. El análisis por rayos X se tuvo que descartar ya que las muestras de flash son demasiado pequeñas y no tienen el área suficiente, de forma que los espectros que se obtienen tienen muchas interferencias (ver *Figura 53*) procedentes del propio soporte de la muestra.

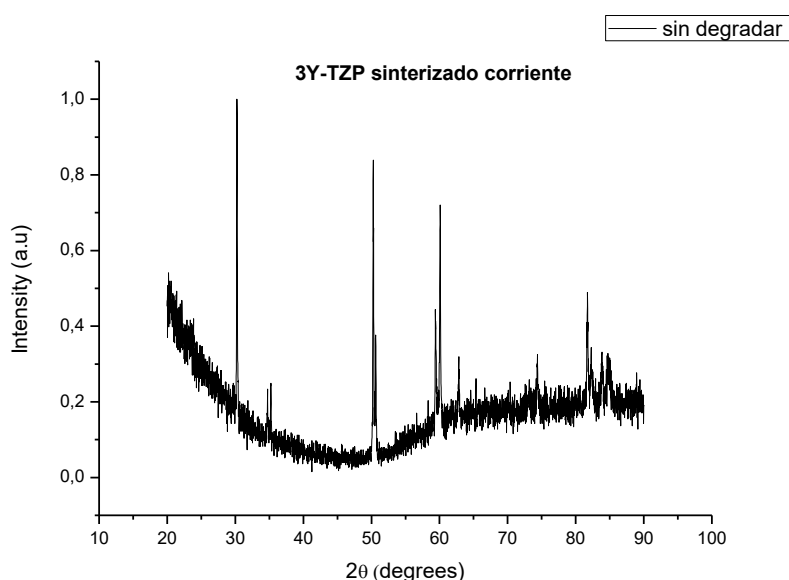


Figura 53: espectro de rayos X de 3Y-TZP sinterizado por flash.

Se optó por analizar las muestras mediante espectroscopia Raman ya que permite realizar análisis puntuales. En las *figuras 54 y 55* se muestran los resultados obtenidos para la circonita sinterizada convencionalmente y mediante corriente, respectivamente. Se hicieron tres análisis puntuales en diferentes zonas de la muestra por cada tiempo de degradación, a fin de asegurar la homogeneidad de los resultados.

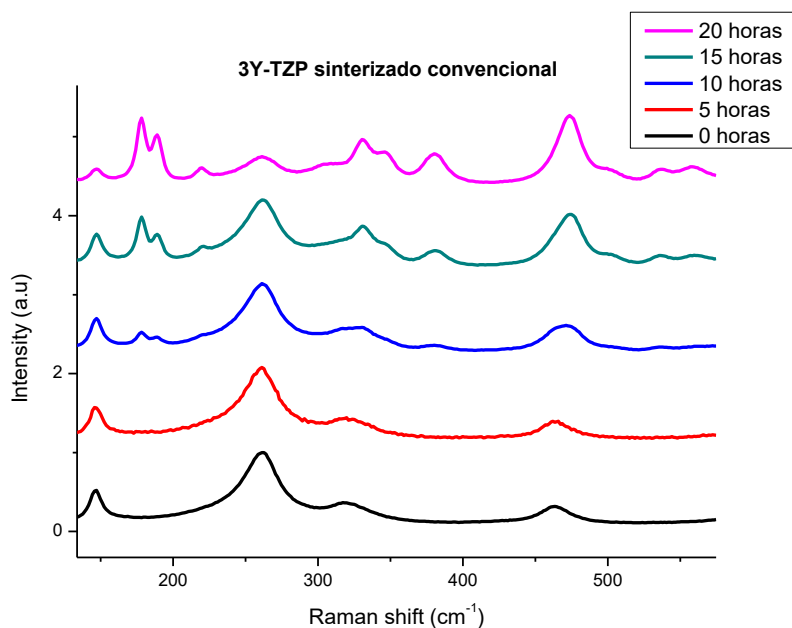


Figura 54: espectros de Raman en 3Y-TZP según el tiempo de degradación.

Como se puede observar en la figura anterior, en la circona sinterizada de manera convencional a medida que aumenta el tiempo de degradación aumenta la intensidad en el doblete monoclinico (181-190 cm⁻¹), y, por consiguiente, el porcentaje de fase monoclinica o degradada.

En cambio, en las muestras sinterizadas con corriente eléctrica no aparece el doblete monoclinico en ninguno de los tiempos de degradación estudiados (ver figura 55), lo que significa que la fase tetragonal no ha transformado a monoclinica, es decir, no se ha degradado.

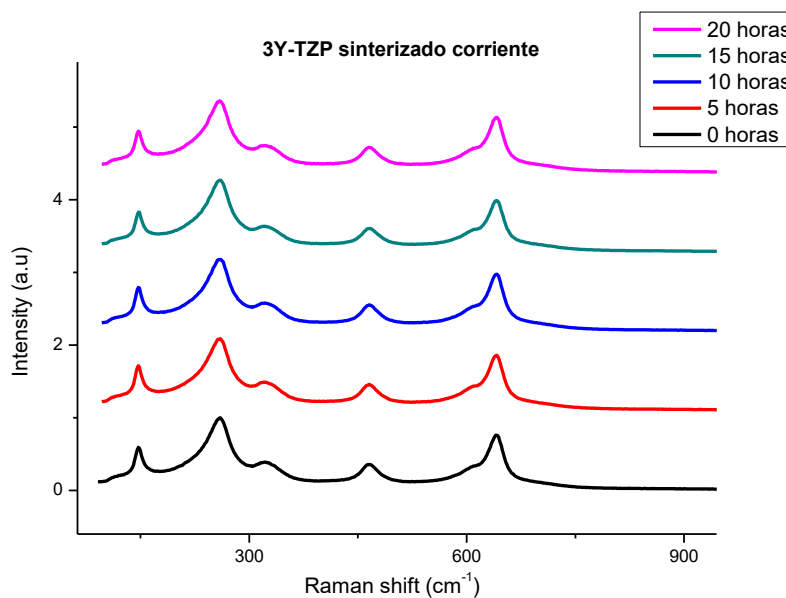


Figura 55: espectros de Raman en 3Y-TZP flash según el tiempo de degradación.

Para calcular el porcentaje de fase monoclinica en cada caso, se ha utilizado la *ecuación 6*, tal y como se explica en el apartado 3.7.7. Los resultados se muestran en la *tabla 8*.

Tabla 8: porcentajes de fase monoclinica.

Tiempo de degradación (h)	Fase monoclinica (%)	
	3Y-TZP flash	3Y-TZP Convencional
0	29,6 ± 0,2	24 ± 0,2
5	29 ± 0,2	25 ± 0,2
10	29,9 ± 0,2	35 ± 0,2
15	29,3 ± 0,2	49 ± 0,2
20	30,5 ± 0,2	67 ± 0,2

Mientras que la circona convencional en un inicio tiene menos fase monoclinica que la de flash, a partir de las 10 horas de degradación su contenido empieza a aumentar rápidamente. En cambio, aunque en la circona sinterizada por corriente a priori haya más porcentaje, este se mantiene estable.

4.5.2. Capa degradada

Puesto que los resultados de degradación obtenidos mediante Raman fueron altamente satisfactorios para la circona sinterizada mediante corriente, se decidió observar las muestras degradadas en el SEM, a fin de descartar algún posible error en las medidas de Raman. Así, se realizaron cortes mediante el FIB en cada una de las muestras para contemplar la capa degradada.

En la *figura 56* se ve claramente la capa degradada, zona donde se observa una mayor rugosidad y donde pueden apreciarse claramente las microgrietas generadas a causa de la degradación. En cambio, en la *figura 57* no se observa ningún tipo de rugosidad o microgrietas, lo que afirma la resistencia a la degradación en las muestras de flash. Sin embargo, en este caso sí que hay porosidad interna.

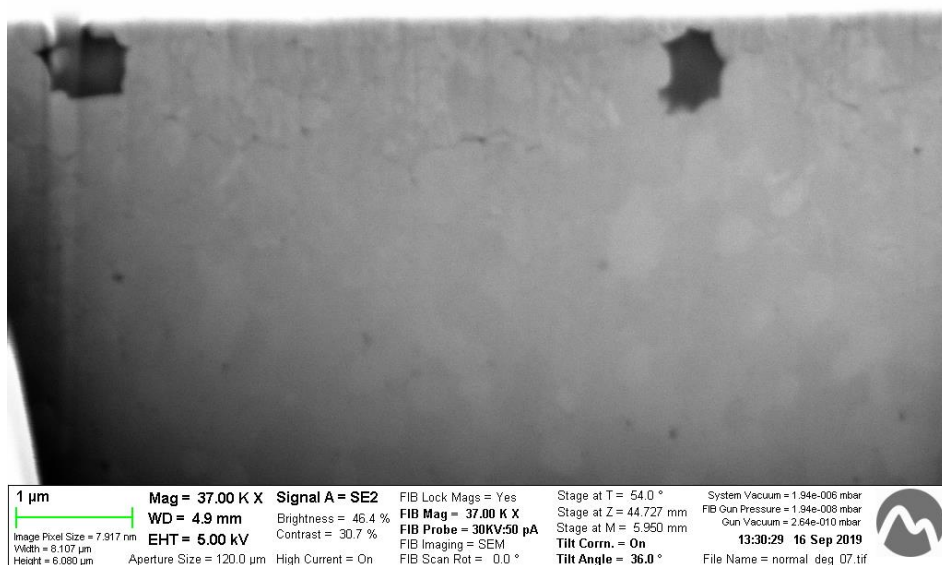


Figura 56: capa degradada en 3Y-TZP-C.

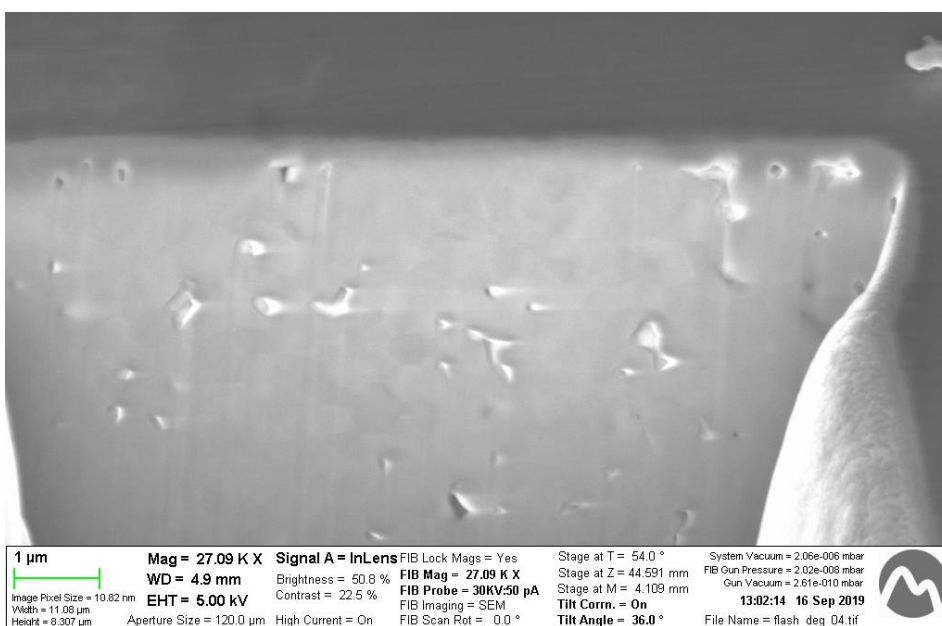


Figura 57: sección transversal en 3Y-TZP-F degradada.

5. Análisis del impacto ambiental

El impacto medioambiental causado durante la realización del presente proyecto de fin de grado está relacionado con los materiales utilizados en el procesamiento y preparación de las muestras, así como la energía consumida en los tratamientos térmicos, pulido y por la maquinaria empleada en la caracterización.

Los materiales utilizados en este trabajo no son altamente contaminantes para el medio ambiente, además, siempre se ha realizado una correcta gestión de los residuos, como restos de circona, etanol, papel, guantes, acetona, agua con restos de circona, etc.

Cabe destacar que uno de los puntos negativos de este trabajo ha sido el desperdicio de mucho polvo de circona, puesto que una gran cantidad de muestras se rompían al darles forma con la dremel. Con ello se consumía energía, tiempo y material.

Como punto positivo destacaría el consumo energético; pese a que el sinterizado se ha realizado mediante corriente eléctrica y a priori puede parecer que ha habido un alto consumo energético, esto no ha sido así. Como ya se ha mencionado anteriormente, en un sinterizado convencional se necesitan unas 27 horas llegando hasta 1.450°C. Mediante flash sintering se necesitan 7 horas de presinterizado llegando a 900°C, y unas 3 horas del horno de flash llegando hasta 880°C. Además, hay que tener en cuenta que la fuente de alimentación está encendida apenas unos segundos. Así, en este proyecto se ha reducido claramente las horas de sinterizado y la temperatura necesaria para ello, y por ende, un consumo energético menor.

En definitiva, en este proyecto se ha gestionado de forma correcta todos los residuos, y, con el valor añadido de utilizar un proceso de sinterizado energéticamente más favorable.

6. Conclusiones

En este proyecto de fin de grado se ha sinterizado 3Y-TZP mediante corriente y se han comparado sus propiedades mecánicas con 3Y-TZP sinterizada por el método convencional. Prestando especial interés en analizar la resistencia a la degradación hidrotérmica. A continuación, se resumirán brevemente los resultados encontrados:

- La dureza y tenacidad de fractura son muy similares, siendo más tenaz y menos dura la circona sinterizada por flash.
- Las muestras sinterizadas por corriente presentan porosidad en los límites exteriores, lo que lleva a pensar que la corriente no llega al exterior y solo sinteriza el centro.
- El tamaño de grano, pese a que no se ha podido cuantificar, no parece diferir mucho entre ambos sinterizados.
- En el centro de la muestra sinterizada por corriente no se observa porosidad interna.
- Pese a que la circona de sinterizado ultra rápido en un inicio contiene más porcentaje de fase monoclinica, después de degradarla 20 horas ese contenido sigue siendo el mismo, es decir, no presenta degradación hidrotérmica. En cambio, aunque la circona convencional empieza con menos cantidad de fase monoclinica, después de 10 horas de degradación su contenido se dispara.
- En los cortes transversales de las muestras degradadas se observa porosidad interna en la muestra de flash, a pesar de que no presenta degradación. En la circona convencional se puede ver la capa degradada con microfisuras.

El sinterizado por corriente sigue siendo un misterio, por lo que determinar el porqué de los resultados en este trabajo es muy complicado.

Este trabajo se realizó pensando que el sinterizado flash podría reducir el tamaño de grano y aumentar la resistencia a la degradación hidrotérmica. Aun así, tal y como se observa en la microestructura de la muestra de 3Y-TZP sinterizada por corriente, aunque no se ha podido determinar cuantitativamente, no parece haber una gran diferencia en el tamaño respecto de la convencional. Además, la circona estabilizada con Ceria, pese a tener un tamaño de grano mucho mayor que la estabilizada con Itria, prácticamente no presenta degradación hidrotérmica. Por lo que quizá el tamaño de grano no sea un factor tan sumamente crítico. Así, tras el estudio realizado en este proyecto, se cree, que de alguna manera el sinterizado por corriente lo que genera es una fase tetragonal más estable y no granos más pequeños, quizá se generan tensiones de compresión que la estabilizan.

7. Trabajo futuro

Como se ha podido observar a lo largo de este proyecto, el sinterizado por corriente es un método muy interesante con resultados altamente satisfactorios, pero desconociendo el por qué. Además, al ser un método poco estudiado debido a su novedad, aún queda mucho trabajo por realizar.

En este proyecto las muestras se han realizado a mano y prensando polvo, así que el primer paso en la continuación de este trabajo sería realizarlas por colada de barbotina, ya que mediante este método se puede obtener una densidad en verde mayor y la geometría deseada directamente. En la mayoría de los artículos consultados en este trabajo las muestras se hacían por este método.

Como se ha mencionado anteriormente, en un estudio realizado por John S.C. Francis y col. (4) solo llegaron a una densidad del 96% las muestras con un tamaño de partícula inferior. Mientras que las que tenían un mayor tamaño solo llegaron a un 82-84%. Así, otra posible mejora para un futuro sería tamizar más el polvo empleado, en lugar de a 250 μ m como en este caso.

Los resultados de degradación han sido altamente satisfactorios, pero solo se ha podido degradar hasta 20 horas, así que el siguiente paso sería degradar las muestras más tiempo. Ya que hasta las 20 horas las muestras sinterizadas por corriente no muestran degradación, pero quizá su degradación empieza a las 30 horas a una velocidad mucho mayor que la que presenta la circona sinterizada convencionalmente.

Finalmente, debería mejorarse el control del campo eléctrico y de la temperatura. En el horno tubular utilizado, el simple hecho de abrir una ventana puede reducir la temperatura 50°C. Además, en los artículos consultados se tenían electrodos de platino muy gruesos, y se aseguraba el contacto eléctrico con plata.

8. Presupuesto y/o análisis económico

El presupuesto de este proyecto se divide en diferentes secciones, diferenciado entre coste de material y reactivos (*Tabla 9*), coste de la maquinaria utilizada (*Tabla 10*) y coste del personal involucrado (*Tabla 11*). Finalmente, se han agrupado todos los costes a fin de realizar un balance total (*Tabla 12*).

8.1. Coste de material y reactivos

Tabla 9: Coste de los materiales y reactivos utilizados en el proyecto.

Producto	Cantidad	Coste/u.a	Coste total (€)
Polvo 3Y-TZP	0,5 kg	150 €/kg	75
Polvo 12Ce-TZP	0,1 kg	120 €/kg	12
Acetona	2L	8 €/L	16
Etanol	4L	7 €/L	28
Agua Destilada	5L	0,4 €/L	2
Botes túbula	14 u	0,1 €/u	1,4
Bolas de Itria	0,2 kg	25 €/kg	5
Guantes de plástico	100u	0,1 €/u	10
Aceite CIP	0,25L	10 €/L	2,5
Lubricante	0,25L	6 €/L	1,5
Pasta de diamante superabrasivo 30 μm .	0,25L	130 €/L	32,50
Pasta de diamante superabrasivo 6 μm	0,25L	140 €/L	35
Pasta de diamante superabrasivo 3 μm	0,25L	150 €/L	37,50
Paño de desbaste struers MD-220	1	67 €/u	67

Paño de pulir struers MD-30	1	80 €/u	80
Paño de pulir struers MD-6	1	90 €/u	90
Paño de pulir struers MD-3	1	100 €/u	100
Electrodos de Platino	40 g	27,46 €/g	1.098,4
Electrodos de Nicrom 2,5 mm	0,4 m	12,64 €/m	5,06
Electrodos de Nicrom 0,75 mm	10 m	2,42 €/m	24,2
Baquelita <i>Blak-B</i>	0,3 kg	200 €/kg	60
SUBTOTAL: 1.783,06€			

8.2. Coste de la maquinaria utilizada

Tabla 10: Coste de la maquinaria utilizada en el proyecto.

Equipo	Tiempo de uso	Coste/u	Coste total
Túrbula	312	10 €/h	3.120
Rotavapor	20	10 €/h	200
Tamizadora	5h	5 €/h	25
Balanza	5h	10,3 €/h	51,5
Estufa	312	8 €/h	2.496
Horno Flash	150	11 €/h	1.650
Horno Nabertherm	10h	12,4 €/h	124
Horno elevador	140	20 €/h	2.800
Cortadora	5	15 €/h	75

Embutidora	1,5h	8 €/h	12
Pulidora	20h	12,4 €/h	248
Durómetro	2h	25 €/h	50
XRD	2 medidas	22,44 €/medida	44,88
Raman	2h	56,25 €/h	112,5
Microscopio óptico	2h	13,45 €/h	26,9
Fuente de alimentación	-	-	3.000
SEM	5h	187,5 €/h	937,5
			SUBTOTAL: 15.673,28 €

8.3. Coste del personal involucrado

Tabla 11: Coste del personal involucrado en el proyecto.

Personal	Cantidad (h)	Coste (€/h)	Coste total (€)
Proyectista	850	10	8.500
Doctorando	50	30	1.500
Profesor	25	60	1.500
Técnico de laboratorio	5	25	125
			SUBTOTAL: 11.625 €

8.4. Coste total

Tabla 12: Coste total del proyecto.

Concepto	Coste (€)
Material y reactivos	1.783,06
Maquinaria utilizada	15.673,28
Personal involucrado	11.625
COSTE TOTAL: 29.081,34 €	

9. Bibliografía

1. Cologna, M., Rashkova, B. i Raj, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. A: *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, Vol. 93, núm. 11, p. 3556-3559. ISSN 00027820. DOI 10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x.
2. Todd, R.I. et al. Electrical characteristics of flash sintering: Thermal runaway of Joule heating. A: *Journal of the European Ceramic Society* [en línea]. Elsevier Ltd, 2015, Vol. 35, núm. 6, p. 1865-1877. ISSN 1873619X. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.022. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.022>.
3. Pereira da Silva, J.G. et al. Mechanical strength and defect distributions in flash sintered 3YSZ. A: *Journal of the European Ceramic Society* [en línea]. Elsevier Ltd, 2017, Vol. 37, núm. 8, p. 2901-2905. ISSN 1873619X. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.044. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.044>.
4. Francis, J.S.C., Cologna, M. i Raj, R. Particle size effects in flash sintering. A: *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, Vol. 32, núm. 12, p. 3129-3136. ISSN 09552219. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.028.
5. Mahmood R. Shirooyeh. Mechanical properties of yttria-stabilized zirconia ceramics. A: . 2011, núm. December.
6. Chevalier, J. What future for zirconia as a biomaterial? A: *Biomaterials*. 2006, Vol. 27, núm. 4, p. 535-543. ISSN 01429612. DOI 10.1016/j.biomaterials.2005.07.034.
7. Palmero, P. et al. Towards long lasting zirconia-based composites for dental implants: Part I: Innovative synthesis, microstructural characterization and invitro stability. A: *Biomaterials*. 2015, Vol. 50, núm. 1, p. 38-46. ISSN 18785905. DOI 10.1016/j.biomaterials.2015.01.018.
8. Tabares, J.M. Una visión general de los cerámicos de zircona—estructura, propiedades y aplicaciones. A: *Revista Colombiana de materiales* [en línea]. 2012, p. 1-18. Disponible a: <http://aprendeonline.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/11289>.
9. Ipohorski, M. i Bozzano, P. b. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales. A: *Ciencia e Investigacion*. 2013, Vol. 63, núm. 3, p. 43-53. ISSN 00293970. DOI 10.1093/nq/s10-IV.96.358-a.
10. Hernández-Jiménez, A. et al. Determinación de la composición de fases en zircona mediante un procedimiento polimórfico simple. A: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2004, Vol. 43, núm. 1, p. 23-25. ISSN 03663175.
11. Muñoz Tabares, J.A. i Anglada, M.J. Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by raman spectroscopy. A: *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, Vol. 93, núm. 6, p. 1790-1795. ISSN 00027820. DOI 10.1111/j.1551-2916.2010.03635.x.
12. Terauds, K. et al. Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments. A: *Journal of the European Ceramic Society* [en línea]. Elsevier Ltd, 2015, Vol. 35, núm. 11, p. 3195-3199. ISSN 1873619X. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.040. Disponible

a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.040>.

13. Raj, R. Joule heating during flash-sintering. A: *Journal of the European Ceramic Society* [en línia]. Elsevier Ltd, 2012, Vol. 32, núm. 10, p. 2293-2301. ISSN 09552219. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.030. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.030>.

14. Ji, W. et al. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field. A: *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, Vol. 37, núm. 6, p. 2547-2551. ISSN 1873619X. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.033.

15. Pueyo, P. Capítol 1: Fundamentos de espectroscòpia Raman. A: *Fundamentos da espectroscòpia Raman e no infravermelho*. 1996, p. 10-34.

16. María, P. i Carrizo, E. Año Internacional de la Cristalografía. A: . 2014, p. 1-6.

17. Visited: 30/09/19. Available: <https://dureza.weebly.com/escalas-de-dureza.html>

18. Visited: 05/10/2019. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/>

19. Visited: 30/09/19. Available: <https://temas-selectos-de-ciencias.blogspot.com/p/cristalografia.html>

10. Anexo

10.1. Anexo A: fichas técnicas.

10.1.1. Anexo A.1: 3Y-TZP de TOSOH.

Powder Characteristics and Properties

	TZ-3Y-E (TZ-3YB-E)	TZ-3YS-E (TZ-3YSB-E) (TZ-3YSB-C)	TZ-4Y	TZ-6Y	TZ-8Y	TZ-8YS (TZ-8YSB)	TZ-10YS	TZ-3Y20A (TZ-3Y20AB)	TZ-0
Y ₂ O ₃ (mol%)	3	3	4	6	8	8	10	3	0
Actual Particle Size (μm)	0.04 (40nm)	0.09 (90nm)	0.04 (40nm)			0.09 (90nm)		—	0.04 (40nm)

Powder Characteristics

Y ₂ O ₃ (wt%)	5.2±0.5		7.0±0.6	10.3±0.6	13.3±0.6	15.9±0.7	3.9±0.3	—
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.1~0.4		≤0.1				18~22	≤0.1
SiO ₂ (wt%)	≤0.02							
Fe ₂ O ₃ (wt%)	≤0.01							
Na ₂ O (wt%)	≤0.04		≤0.06	≤0.12			≤0.04	≤0.04
Specific Surface Area (m ² /g)	16±3	7±2	16±3		7±2	6±2	15±3	14±3

Typical Properties of Sintered Body

Density (g/cm ³)	6.05	6.05	6.02	5.90	5.80	5.50	—
Bending Strength R.T. (MPa) ^{*1}	1200	1000	500	300	200	2000 (HIPing)	—
Hardness(Hv10) ^{*2}	1250					1400	—

*1 : JIS R1601(3-point bending test)

*2 : JIS R1610(Loads : 98.07N)

10.1.2. Anexo A.2: 12Ce-TZP de DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD

General specifications

ZrO ₂ +HfO ₂	CeO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
83.4±0.4 (%)	15.6-16.4 (%)	0.25±0.15 (Max%)	0.02 (Max%)	0.02 (Max%)	0.02 (Max%)

Na ₂ O	CaO	H ₂ O	Ig.loss	Particle size (D50)	Specific surface area
0.02 (Max%)	0.02 (Max%)	0.50 (Max%)	0.50 (Max%)	0.5-1.0 (µm)	10-15 (m ² /g)

